SCD Lyon 1

40.948

Cours de Chimie

professé à la faculté par Mr Gay Lussac.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

SCD Lyon 1

Ch. Chabrier

capne d'artie

SCD Lyon 1

40,918

énergie électrique négative. On reconnaîtra bientôt ce dernier caractère, dans le Cours de Physique, en traitant de l'électricité et du galvanisme.

On se rappelle qu'une base agit sur les couleurs d'une manière différente des acides; que quand elle a une certaine solubilité, sa saveur, au lieu d'être aigre comme celle des acides, est ce qu'on nomme alcaline. Le grand caractère des bases est de se combiner avec les acides : leurs molécules élémentaires jouissent d'une énergie électrique positive.

Les acides et les bases, en se réunissant, perdent la plupart de leurs propriétés, et en prennent de nouvelles : ainsi, la saveur, l'odeur, la volatilité, la fusibilité, sont en général changées; mais, parmi ces changemens, les plus remarquables tiennent à l'acidité et à l'alcalinité. Une base alcaline soluble a la propriété de ramener au bleu la couleur du tournesol rougie par un acide, et de verdir le sirop de violettes. Ce sont des moyens simples de constater la présence des

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

SCD Lyon 1

bases alcalines et des acides. En mettant un acid dans une base, ou réciproquement, les propriétés d'altérer les couleurs vont changer, et l'o parviendra, en faisant cette expérience avec soin à un terme défini désigné par le mot de *neutralisation*.

Commençons par une base que nous mettron en certaine quantité dans un verre, et dans laquelle nous verserons peu à peu un acide. Je commence par m'assurer des caractères de l'alcali que j'ai mis dans le verre : il ramène au bleu la couleur du tournesol altérée par l'acide; je verse de l'acide; et tant qu'on verra le papier plongé dans le liquide demeurer bleu, on sera sûr qu'il y aura de l'alcali en excès. Je ne tiens pas compte de l'effervescence et de quelques autres actions qui se produisent. Si je verse de l'alcali en excès, la liqueur prendra les caractères de celui-ci. Je puis maintenant prendre de l'acide dans un autre verre, et y verser une base. Je constate d'abord qu'il a la propriété de rougir le tournesol. Je verse l'alcali, je vois la force de l'acide diminuer;

SCD Lyon 1

40.948

et si je continue, je parviendrai à un point où il n'y aura plus d'acide libre dans la liqueur. Ainsi, nous voyons le liquide, d'abord acide, devenir alcalin, et réciproquement, et nous trouvons un point intermédiaire pour lequel il n'y aura ni acide ni alcali libre : c'est ce qu'on peut reconnaître en faisant l'expérience avec précaution. J'ai ici deux liquides mesurés d'avance ; l'un est acide, l'autre est alcalin. Je les mêle : si les proportions sont bien calculées, j'obtiendrai ce qu'on nomme un liquide neutre. En effet, il n'agit pas sur le tournesol, donc il n'est pas acide ; il ne change pas non plus le papier rougi, donc il n'est pas alcalin. Ainsi, mêlés en proportions convenables, les deux liquides perdent leur propriété acide et leur propriété alcaline.

L'acide et la base n'ont pas besoin d'être dans ces rapports pour former des composés chimiques, et nous donnerons également le nom de *sels* à toute combinaison d'un acide et d'une base.

Quand on est parvenu au point où les propriété-

SCD Lyon 1

tés acides et alcalines ont disparu, on dit qu'il y a *neutralisation*. Quelquefois, cependant, on se sert du mot de *saturation* pour désigner le même effet; mais ces deux mots n'ont pas exactement la même signification. Celui de saturation veut dire qu'un liquide ne peut plus dissoudre, pour la température où il se trouve, une nouvelle quantité d'un corps, quoiqu'à une autre température il puisse en dissoudre une autre proportion.

Dans la neutralisation, la capacité des acides et des alcalis n'a pas cessé d'exister; et la preuve, c'est qu'on peut faire prendre à un acide à l'état de *neutralisation* de nouvelles quantités d'une base, et former ainsi un sel acide. De même on peut faire prendre à un sel neutre une nouvelle quantité de base, et former des sels alcalins ou basiques.

Nous avons donc à considérer en général la combinaison des acides avec les alcalis; elle nous mène à des sels neutres, ou bien à des sels en proportions différentes, qui seront ou avec excès d'acide, alors nous les nommerons *acides*, ou

SCD Lyon 1

bien avec excès de base, et nous les nommerons sels *alcalins*, ou mieux sels *basiques*.

La neutralité, l'alcalinité et l'acidité d'un sel se reconnaissent en général au moyen des réactifs colorés; en sorte que si l'on nous présentait une dissolution saline, nous y plongerions du papier bleu et du papier rouge : s'il n'y avait pas altération, nous en conclurions que le sel était neutre; si le papier bleu devenait rouge, nous reconnaîtrions qu'il y avait excès d'acide, et si le papier rouge devenait bleu, nous dirions qu'il y avait excès de base.

Cependant on ne peut s'en rapporter toujours à l'altération des réactifs pour prononcer sur la véritable nature d'un sel relativement à l'acidité ou à l'alcalinité, car il y en a qui sont considérés comme neutres et qui agissent sur les réactifs colorés; suivant leur action, on les prendrait pour acides ou alcalins, et cependant on doit, par des considérations d'un ordre plus élevé, reconnaître que ce sont des sels neutres. Ainsi je prends le phosphate de soude, par exemple, j'y plonge

SCD Lyon 1

un papier rouge ; il devient bleu : cependant ce sel est considéré comme neutre.

Pour bien comprendre ce que c'est qu'un sel neutre, il faut s'élever à des considérations prises dans la théorie des proportions définies. On se rappelle que le fait qui sert de fondement à cette théorie consiste en ce que, si l'on prend deux corps de même ordre, comme deux acides, par exemple, et qu'on cherche la quantité de chaque acide nécessaire pour donner avec deux alcalis un degré constant de neutralisation : que si, notant les quantités pondérales des acides qui saturent la même quantité d'alcali, on prend un quatrième corps, un deuxième alcali en quantité quelconque, il faudra, pour le saturer, deux nouvelles quantités d'acides dans le même rapport que celles qui ont été nécessaires pour saturer le premier alcali ; c'est-à-dire que les quantités pondérales de deux corps nécessaires pour procurer un même degré de saturation avec un autre corps, conservent le même rapport dans toutes les combinaisons avec un corps nouveau.

SCD Lyon 1

Je suppose, raisonnant d'une manière générale, que nous avons deux corps A, B; ce sont deux acides en quantité telle, qu'ils peuvent se combiner avec une quantité M d'un alcali. Il nous faudra, par exemple, deux kilogrammes de l'acide A; il en faudra six de l'acide B pour saturer le même alcali M. Si l'on me donne un alcali N en quantité quelconque, pour le saturer, il faudra une certaine quantité de A; au lieu de deux kilogrammes, ce sera le double, je suppose : j'aurai donc $2 \times 2A = 4A$. Il me faudra de N une quantité triple, j'aurai donc $2 \times 6B = 12B$. Or ces deux quantités ont entre elles le même rapport que les deux premières : c'est la base sur laquelle repose la théorie des proportions chimiques. En généralisant, si l'on a une série d'acides A, B, C, D, et un alcali M; que l'on cherche les quantités de chacun des acides qui peuvent neutraliser la base M; que l'on prenne ensuite une série d'alcalis M, N, O, P, en quantités telles qu'ils neutralisent de la même manière l'acide A, il est évident qu'il sera indifférent que

SCD Lyon 1

je me serve de M, N, O ou P : il y aura toujours disparition des propriétés acides et alcalines. On nomme ces quantités qui saturent le même corps, *équivalens chimiques*, ou *proportions*. Ainsi ces quantités, qui diffèrent pondéralement, produisent le même résultat.

On peut former des tables qui représentent par des nombres la quantité des divers acides qui sature la même quantité d'alcali, *et vice versâ;* ce sont les tables des proportions définies, ou des équivalens chimiques. Ces résultats ont été observés par un chimiste allemand, qui les a réellement établis ; ç'a été un pas bien important pour la Chimie. On doit à M. Dalton d'avoir découvert que quand un corps se combine avec un autre corps en proportions différentes, les diverses proportions sont des multiples de la proportion la plus simple. Ainsi un corps A peut se combiner avec B et former un corps AB ; mais ce dernier corps peut se combiner avec une nouvelle quantité de B et former des corps ABB, ABBB, de telle sorte que quand deux corps peuvent se combiner en

SCD Lyon 1

plusieurs proportions, ces proportions sont des multiples de la proportion la plus simple. Ces deux faits principaux font la base sur laquelle repose la théorie des proportions définies, qui sont de la plus grande importance, tellement qu'elles nous serviront à former un langage au moyen duquel nous exposerons les élémens des composés d'une manière simple et facile à retenir.

On peut considérer les corps comme formés de particules, atomes ou molécules. C'est entre ces molécules que la combinaison s'opère; car, quand ils sont à l'état solide, ils ne se touchent que par un petit nombre de points, et d'un autre côté, on voit que la combinaison se fait toujours suivant des multiples : on peut donc concevoir que c'est un atome d'acide qui se combine avec un atome d'alcali, par exemple. Nous opérons, il est vrai, sur des poids assez considérables des corps; mais si nous pénétrons, par la pensée, jusqu'aux particules les plus ténues, nous concevrons facilement que les combinaisons peuvent se pro-

SCD Lyon 1

duire entre ces petites parties; et comme les combinaisons ont lieu dans des rapports simples, nous pouvons admettre, quoique ce ne soit qu'une spéculation, que ces combinaisons se forment entre un atome d'un corps et un atome d'un autre corps; ce qui explique très bien les combinaisons par multiples. Ainsi nous admettons qu'une molécule ou atome d'acide A peut se combiner avec une molécule ou atome de base M, mais jamais avec une demi-molécule, puisque l'atome est supposé insécable; et, d'après cela, les combinaisons se produisent en nombres simples.

C'est à M. Dalton qu'est due cette supposition, que les corps se combinent d'atome à atome; mais ce n'était qu'une simple spéculation, qui a été confirmée plus tard par les expériences de Wollaston sur les oxalates. En effet, ce chimiste a trouvé que la potasse, par exemple, s'unissait à l'acide oxalique dans le rapport de 1 de base et 1, 2 et 4 proportions d'acide. Cette théorie a été confirmée depuis par un très grand nombre d'expériences.

SCD Lyon 1

Nous avons dit qu'on peut former une table renfermant les proportions des différens corps nécessaires pour arriver à l'état de neutralité. Les nombres qui expriment ces quantités peuvent être considérés comme indépendans de la valeur de l'unité. Supposons que ce soit un gramme ou un milligramme, les rapports sont toujours les mêmes : on sent donc que puisque les corps se combinent en grande ou en petite masse d'atome à atome, que puisque ces rapports sont les mêmes, les nombres que nous avons trouvés pour indiquer le rapport des quantités pondérales pourront se transporter aux atomes eux-mêmes. Les atomes seront alors représentés par des poids, mais des poids relatifs. Il conviendrait donc de choisir un corps pour unité ou terme de comparaison ; nous prendrons l'oxigène, corps abondamment répandu dans la nature et pouvant se combiner avec presque tous les corps. Cette unité se prête à tout; nous pouvons en faire un gramme, un kilogramme, un quintal, etc.

Nous prenons donc un atome d'oxigène, que

SCD Lyon 1

nous représentons par l'unité, et nous cherchons les quantités des autres corps qui peuvent se combiner avec cet oxigène; et les nombres qui expriment les quantités de chacun des autres corps nous donneront le poids relatif de leurs atomes. Puisque, quelque poids que nous donnions à un corps, les rapports restent les mêmes, si nous voulons faire une table, nous supposerons indifféremment que l'oxigène pèse 1 kilogramme, ou bien 100 kilogrammes. En général, on prend l'oxigène pour 1. Cette quantité d'oxigène se combine avec une certaine quantité des divers corps, et puisque nous supposons que ce sont les atomes qui se combinent entre eux, il est évident que le poids de l'atome d'oxigène étant représenté par 1, comme nous l'avons dit, on aura des poids relatifs pour les atomes des autres corps; ce seront *les équivalens chimiques*, ou *proportions chimiques*. Ainsi, on représentera proportionnellement, par des nombres, le poids correspondant de chaque corps combiné avec l'atome d'oxigène. Toute cette théorie paraît

SCD Lyon 1

abstraite; mais on aura soin d'y revenir à l'occasion.

Cela posé, la neutralité va devenir facile à définir; car je suppose qu'on ait déterminé le poids des atomes des divers alcalis et celui des divers acides. Si l'on connaissait seulement celui des acides, on trouverait celui des alcalis, en cherchant les quantités pondérales qui neutralisent les acides, et réciproquement. On a ainsi les poids des acides et des alcalis qui produisent la neutralité; ces poids sont invariables.

Si maintenant, par exemple, prenant un acide qui produit avec la potasse un sel neutre, je le combine avec une autre base, ce second composé pourra agir sur le papier, et être cependant un sel neutre. Ainsi, un sel neutre résulte pour nous d'un atome, ou proportion, ou équivalent d'acide, combiné avec un atome, etc., d'alcali. En examinant ce sel, si sa réaction est nulle sur le papier, nous dirons qu'il est tout-à-fait neutre; s'il altère le papier, nous dirons que c'est un sel neutre avec une réaction alcaline ou avec une réaction acide.

SCD Lyon 1

Un grand nombre de sels sont dans ce cas; maintenant nous n'en serons plus embarrassés. Pour connaître si un sel est neutre, nous n'aurons donc qu'à déterminer les proportions d'acide et de base qui entrent dans sa composition.

Une conséquence nécessaire de la composition des sels, c'est que l'oxigène de la base et celui de l'acide se trouvent toujours dans un rapport simple et constant pour un même genre de sel.

En général, les bases sont des oxides, ou autrement dit des corps simples combinés avec l'oxigène; cependant il y a des bases, comme l'ammoniaque, qui neutralisent parfaitement les acides, et qui ne renferment pas d'oxigène. On a récemment trouvé aussi une classe de matières végétales, qu'on a appelées *alcalis végétaux*, qui jouent le rôle d'oxides en formant de véritables sels avec les acides. Cependant, nous pouvons dire qu'en général les bases sont des oxides.

Nous admettrons que les oxides renferment un atome de base et un atome d'oxigène, quoiqu'il y ait cependant des bases qui contiennent deux

SCD Lyon 1

atomes d'oxigène, comme l'oxide de potassium, par exemple.

L'acide sulfurique renferme un atome de base et trois atomes d'oxigène. On a trouvé que, dans les sulfates neutres, l'oxigène de l'acide est triple de celui de l'oxide; mais ce n'est qu'une conséquence de la théorie, quoiqu'on ait présenté ce fait comme une loi. On verra que, dans chaque genre de sels, l'oxigène de l'acide est toujours un multiple constant de celui de la base, mais que le rapport varie pour chaque acide; ainsi il est triple pour les sulfates neutres, quintuple pour les nitrates, etc.

Les bases ne sont pas invariables dans leur nature; les métaux qu'elles renferment peuvent se combiner avec des quantités différentes d'oxigène. Le fer, le cuivre, tous les métaux en général, peuvent se combiner en proportions variables avec l'oxigène : ce sont alors de nouveaux corps; car, quoiqu'ils contiennent les mêmes élémens, les proportions étant différentes, les propriétés le sont aussi. C'est ainsi qu'en ajoutant de l'oxi-

SCD Lyon 1

gène au manganèse, on finit par faire un acide manganésique. Dans le cas où les bases changent de nature en prenant des quantités variables d'oxigène, on peut se demander ce qui arrivera relativement à la quantité d'acide nécessaire pour neutraliser la nouvelle base; il y a, à cet égard, une loi : la quantité d'acide nécessaire pour produire la neutralité croît proportionnellement à la quantité d'oxigène que renferme la base.

Mais qu'arrive-t-il quand c'est l'acide, au lieu de la base, qui change de nature, comme l'acide sulfureux, hyponitreux, qui peuvent absorber de l'oxigène et se transformer en acide sulfurique et nitrique, et quelle est la loi, si elle n'est pas analogue à celle que nous venons d'exposer pour les bases? Dans ce cas le radical peut se combiner avec des quantités d'oxigène différentes pour former des acides différens, mais il faudra toujours la même quantité de base pour produire la neutralité. Ainsi, en combinant un atome de soufre avec deux atomes d'oxigène, on forme de l'acide sulfureux : si on laisse cet acide

SCD Lyon 1

à l'air, il prend une nouvelle quantité d'oxigène et devient acide sulfurique, qui est neutralisé par la même quantité de base.

Les acides peuvent se combiner avec la base en diverses proportions; mais dans chacune d'elles, ils n'ont pas toujours la même affinité : en général, il existe des proportions dans lesquelles la combinaison est plus stable. Dans les diverses combinaisons d'un même corps, il y en a toujours une beaucoup plus stable que les autres; et quand rien ne s'y oppose, la combinaison la plus stable peut toujours se former. Ainsi, on verra des oxides renfermant plus d'un atome d'oxigène revenir à un seul atome pour former une combinaison plus stable, par exemple.

Je puis combiner le peroxide de mangèse avec l'acide sulfurique : je formerai un sel rouge bien acide, mais qui se décompose avec facilité pour passer à l'état de protoxide ; il suffit pour cela d'une légère chaleur.

Il est à remarquer qu'entre les corps de même classe l'affinité est faible : ainsi, les acides entre

SCD Lyon 1

eux et les bases entre elles ont peu d'affinité; mais les acides ont une grande affinité pour les bases.

Il y a beaucoup de considérations pour lesquelles nous renverrons à une époque plus avancée; nous attendrons, pour parler de l'électricité, que le professeur de Physique en ait traité. Je dirais des mots nouveaux, je ne serais pas compris; il vaut mieux attendre que vous soyez familiers avec les phénomènes électriques et galvaniques.

Je ferai remarquer que les généralités découlent des faits, en sorte qu'on peut dire qu'un fait général doit suivre l'exposition des faits particuliers. Nous parlerons d'abord de ces faits, qui serviront à nous fixer.

Il faut commencer par classer les sels, et voir comment nous les étudierons. Ils sont excessivement nombreux; mais ils n'ont pas tous la même importance pour nous : aussi nous passerons légèrement sur ceux qui en ont le moins.

En examinant les sels, on voit qu'on en peut former deux séries de groupes. Dans l'une, on

SCD Lyon 1

peut placer les sels de même base et d'acides différens ; dans l'autre, les sels de même acide avec des bases différentes. Ces deux méthodes ont été employées. En Minéralogie, M. Haüy avait rangé les sels d'après les bases : au lieu de dire *sulfate de chaux*, il disait *chaux sulfatée*. En Chimie, on aime mieux les ranger d'après les acides, parce que les acides sont en général plus faciles à décomposer. Ainsi, nous rangerons les sels de manière à former autant de groupes que d'acides différens : nous mettrons donc ensemble tous les sels formés par l'acide sulfurique et les différentes bases, et nous les nommerons *sulfates ;* nous mettrons également ensemble tous les *carbonates*, etc. ; nous examinerons les caractères des divers groupes, et ensuite ceux des espèces.

En parlant des sels, nous ne pouvons pas avoir pour but d'étudier ces corps dans tous leurs détails, ils sont trop nombreux. S'il fallait les mettre en contact avec tous les corps, ce serait une étude longue et sans utilité : il faut les définir, les caractériser ; et si un petit nombre de caractères

SCD Lyon 1

suffit pour distinguer un corps, nous nous en contenterons. Ainsi, caractériser un corps, c'est donner les caractères saillans qui le représentent; de sorte que l'étude des sels comprend leurs définitions et leurs propriétés les plus saillantes.

Les caractères que présentent les sels sont de deux ordres : les caractères *génériques*, propres à tous les sels formés par un même acide; et les caractères *spécifiques*, qui sont déterminés plus particulièrement par la présence de la base. Ces caractères se composent de propriétés qui sont ou *chimiques* ou *physiques*.

Par propriétés *physiques*, on entend toutes celles qu'on peut remarquer sans altérer le corps, comme la forme, la couleur, la saveur qui, en général, dépend plus de la base que de l'acide, comme dans tous les sels de magnésie, qui sont caractérisés par une amertume particulière; l'odeur, la densité, l'action sur la lumière ou la réfraction, la fusibilité, la volatilité.

Les propriétés *chimiques* sont la manière dont

SCD Lyon 1

les sels se comportent avec l'eau, c'est-à-dire, en général, l'action des dissolvans. C'est un grand point dans l'histoire des sels, de connaître s'ils sont solubles dans l'eau, et en quelle quantité; cela détermine les moyens de séparation et de combinaison. Ce que je dis de l'eau s'entend de tous les dissolvans; de l'alcool, dont on se sert beaucoup pour dissoudre les sels, des acides. Dans les propriétés chimiques, il faut encore ranger l'action de la chaleur, de l'air, des corps simples, des acides et des bases.

L'étude d'un sel sera terminée par son histoire naturelle, c'est-à-dire par les circonstances où il se trouve dans la nature.

En général, la dénomination chimique fait connaître sa composition : quand je dis *sulfate de potasse*, vous entendez de quel corps je veux parler. Mais il y a beaucoup de sels qui sont avec excès d'acide ou de base; il y en a qui sont ce qu'on nomme hydratés, c'est-à-dire combinés avec l'eau. Les propriétés peuvent donc aussi dépendre de la présence de l'eau : on sera donc

SCD Lyon 1

forcé de dire sel hydraté ou non. Vous êtes familiers avec la plupart de ces propriétés ; nous ne devons nous en occuper qu'autant qu'elles se rapportent à l'étude des sels.

Nous exprimerons la composition des sels d'une manière simple par les atomes, en faisant connaître s'ils sont neutres, acides ou basiques ; les quantités d'eau seront de même exprimées atomiquement. Autrefois, on donnait les quantités pondérales prises sur cent parties : il était difficile de retenir de pareils nombres.

L'action de la chaleur comprend plusieurs phénomènes, comme la fusibilité, la volatilité ; propriétés auxquelles nous donnons une grande importance. Mais, en étudiant l'action de la chaleur sur ces corps, on observe un phénomène que ne présentent pas tous les sels, et qui, par cela même, devient un caractère : c'est la décrépitation. Si l'on jette du sel marin sur des charbons chauds, il saute en éclats en pétillant : ce phénomène est souvent une preuve de l'absence de l'*eau chimique* dans le sel, c'est-à-dire que, le

SCD Lyon 1

plus souvent, les sels hydratés ne décrépitent pas. Je ne dis pas cependant que tout sel qui ne contient pas d'eau, décrépite; cela serait faux.

A quoi est dû ce phénomène? On peut l'attribuer à deux causes. Les sels, en général, se forment au milieu de l'eau; il se peut que les molécules, en s'agrégeant, ne l'expulsent pas entièrement; il en reste, mais des quantités si petites, qu'on ne peut les évaluer au-delà de quelques millièmes. Ainsi un sel qu'on nommera *anhydre* pourra cependant contenir quelques millièmes d'eau. Cette eau n'est pas considérée comme chimique, et aujourd'hui on a un moyen de reconnaître l'eau en combinaison chimique; c'est qu'elle soit en proportions définies. Cette eau est interposée entre les lames des cristaux, et l'on conçoit que quand on jette un sel de cette nature sur des charbons ardens, l'eau peut prendre l'état de fluide élastique et briser le sel.

Cette explication est admise; mais je fais remarquer qu'il peut y avoir décrépitation sans qu'elle soit due à la volatilité de l'eau. En effet,

SCD Lyon 1

il y a des corps solides vitrifiés dans lesquels on ne peut supposer de l'eau; cependant, ils peuvent se briser et décrépiter, comme la larme batavique qu'on réduit en parcelles en brisant seulement la queue. On peut attribuer ce phénomène à l'action de la chaleur qui agit inégalement par la dilatation.

La chaleur peut encore agir chimiquement en séparant l'eau de cristallisation qui est retenue très faiblement dans les corps, et qui peut être expulsée par la seule chaleur de l'atmosphère ou l'action hygrométrique. On reconnaît facilement quand un sel contient de l'eau; il suffit pour cela de le placer dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, et de chauffer; et l'eau, s'il en contient, se vaporise et se dépose à la partie supérieure sous forme de gouttelettes. Quelque petite que soit la quantité d'eau, on peut la reconnaître de cette manière. D'autres fois, la chaleur agit en déterminant un nouvel arrangement entre les molécules.

L'action de l'eau sur les sels est des plus remar-

SCD Lyon 1

quables, car elle comprend la solubilité et la cristallisation. On mesure la solubilité en prenant, par exemple, 100 parties d'eau, et cherchant la quantité de chaque sel qu'elles peuvent dissoudre. L'eau dissout en général les corps en quantité variable, suivant que sa température est plus ou moins élevée; il y a cependant quelques sels qui se dissolvent mieux à froid qu'à chaud, tels que le sulfate de soude et le séléniate de soude; il faut donc faire une expérience pour chaque température déterminée, afin d'obtenir le point de saturation. Mais le sel peut être hydraté ou anhydre; il faut donc examiner le sel quand il est cristallisé, et, s'il se sépare anhydre, on dira que l'eau a dissous tant de parties de sel anhydre; mais, en général, il se sépare avec son eau de cristallisation, et alors on dit que c'est un sel hydraté. Ainsi, la solubilité sera appréciée en évaluant le sel tel qu'il se sépare du dissolvant.

On peut faire cette expérience de deux manières : d'abord en tenant de l'eau pure à une température constante avec un excès de sels,

SCD Lyon 1

pendant assez long-temps pour qu'elle soit saturée ; en opérant, par exemple, dans un matras au bain-marie, dont on détermine la température au moyen d'un thermomètre, décantant la liqueur dans un matras pesé, le pesant de nouveau, et faisant évaporer à siccité ; ou bien en faisant une dissolution saturée à une certaine température, par exemple, 20°, et exposant la liqueur à une température plus basse, comme 10°, décantant la liqueur, et l'évaporant à siccité comme précédemment.

On trouve beaucoup de sels qui contiennent de l'eau de cristallisation ; en les chauffant, l'eau qui est à l'état solide va agir comme dissolvant, de manière que le sel qui était solide, exposé à la chaleur, va fondre : c'est là ce qu'on nomme la fusion aqueuse ; elle est déterminée par la présence de l'eau dans le sel. Le sel anhydre peut ensuite fondre à la chaleur rouge, de sorte que le sel qui vient de subir la fusion aqueuse à une température modérée, fondra souvent encore si on l'expose à une température très élevée, et il éprouve

SCD Lyon 1

alors ce qu'on nomme la fusion ignée. Si l'on jette du sulfate de soude sur un corps incandescent, il subit la fusion aqueuse, et présente bientôt du sulfate anhydre; si l'on porte celui-ci à une haute température, il subira la fusion ignée.

L'alcool est un dissolvant qui agit sur un certain nombre de sels; mais il ne dissout bien que ceux que l'eau dissout facilement et qu'on nomme déliquescens : cela fait qu'il peut servir pour séparer quelques sels les uns des autres. Ainsi, si l'eau dissout deux sels, et que l'alcool n'en puisse dissoudre qu'un, on pourra l'employer pour les séparer.

Je dois faire remarquer que l'action dissolvante de l'alcool varie en raison de sa nature, c'est-à-dire des proportions d'eau et d'esprit-de-vin qu'il contient. On peut dire que l'alcool absolu ne dissout presque point de sel ; mais il en dissout d'autant plus, qu'il est plus aqueux. Ainsi, on conçoit qu'avec l'alcool on peut avoir une infinité de dissolvans. Il s'ensuit que quand on dit qu'un corps est soluble dans l'alcool, il faut faire con-

SCD Lyon 1

naître la nature de l'alcool employé. On se sert, en général, de l'esprit-de-vin $\frac{3}{6}$. Voici une dissolution de nitrate de potasse (l'alcool ne dissout pas ce sel) : si j'y verse de l'alcool, je vais affaiblir l'action de l'eau sur le sel, et le nitrate va se déposer. Réciproquement, il y a des corps que l'alcool dissout, et que l'eau ne peut dissoudre, en sorte qu'en y versant de l'eau, on met le sel en liberté.

Nous avons dit que les acides sont aussi des dissolvans. Voilà du phosphate de chaux : je pourrais verser dessus de l'eau, en telle quantité que je voudrais, sans en dissoudre une quantité sensible ; si j'y verse un acide, je le dissoudrai très bien.

Nous avons donc trois espèces de dissolvans ; le plus faible est l'alcool, et les acides forment le plus puissant.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Formation des cristaux. — Méthode de cristallisation de Leblanc. — Action de l'air sur les sels, déliquescence, efflorescence. — Action des bases, des acides et des corps simples sur les sels. — Des BORATES. Composition et caractère des Borates. — Action des dissolvans sur les Borates. — *Bi-borate* et *Borax*. — Composition et caractères du Borax. — Décomposition du Borax. — Ses propriétés. — Autre *Borate*. — Ses caractères, ses propriétés. — Extraction du Borax. — Moyen de le purifier. — *Boracite*. — Ses caractères.

Nous continuerons à examiner quelques caractères des sels; mais nous le ferons rapidement, parce qu'ils se sont présentés déjà avec les corps simples et les composés binaires.

Nous avons vu qu'un assez grand nombre de sels se dissolvent en quantité d'autant plus grande que la température du dissolvant est plus élevée, en sorte que par le refroidissement, leurs molécules se déposent, et peuvent obéir à la force d'attraction et former des cristaux; c'est la cir-

SCD Lyon 1

constance principale dans laquelle les cristaux se forment au moyen des dissolvans; *c'est la cristallisation par la voie humide.*

On peut aussi obtenir des cristaux en procurant de la mobilité aux molécules, ce qu'on fait en fondant ou en volatilisant les corps; *c'est la cristallisation par la voie sèche.*

On peut dire ensuite que la cristallisation dépend des circonstances dans lesquelles les corps se trouvent placés, c'est-à-dire qu'elle varie suivant la température. Quand on veut obtenir de beaux cristaux, il faut prendre des masses un peu considérables, et veiller à ce que le refroidissement soit lent. Si le refroidissement était rapide, les cristaux auraient des formes irrégulières.

On peut obtenir de fort beaux cristaux, en nourrissant les cristaux les mieux formés d'une première cristallisation lente, ceux qui ont la forme la plus régulière. On les place pour cela dans un vase à fond plat, et l'on verse dessus une eau mère ou eau saturée à froid. Il se fait à l'air une évaporation lente ou spontanée, c'est-à-dire qu'à chaque instant une portion d'eau s'échappe,

SCD Lyon 1

et qu'une quantité correspondante de sel se précipite, et les cristaux augmentent chaque jour. Il faut avoir soin de les retourner chaque jour sur leurs diverses faces; on parvient ainsi à former des cristaux très volumineux. *M. Leblanc* s'était voué à ce genre d'expériences. C'est là en quelque sorte un amusement; il faut retourner de temps en temps le cristal ; les petites blessures qu'on peut lui faire se réparent d'elles-mêmes. On appelle cela nourrir des cristaux par la méthode de Leblanc.

L'action de l'air sur les sels mérite de fixer notre attention. Il agit de deux manières : en fournissant de l'oxigène à l'acide et plus souvent à l'oxide; c'est ainsi que les sels de protoxide de fer exposés à l'air passent à un état supérieur d'oxidation. Il agit aussi par l'eau hygrométrique qu'il renferme, suivant sa température. Les sels, à raison de leur affinité plus ou moins grande pour l'eau, peuvent en absorber ou en rendre à l'air, de sorte qu'il se présente deux phénomènes. Quand un sel absorbe l'eau et peut se fondre, on le nomme déliquescent ; quand,

SCD Lyon 1

au contraire, il a peu d'affinité pour l'eau, il peut en abandonner, on le nomme efflorescent. Ces propriétés ne sont pas absolues, elles dépendent de l'état hygrométrique de l'air; et, en général, tous les sels sont déliquescens dans un air complètement humide, comme cela arrive dans une cloche reposant sur l'eau. Ainsi le sucre, le nitre, qui se maintiennent solides dans toutes les circonstances dans de l'air libre (qui n'est jamais saturé, même quand il pleut), fondraient s'ils étaient placés dans de l'air complètement saturé. Je parle des sels solubles dans l'eau. Ainsi dans un air saturé tous les sels sont déliquescens.

La quantité d'eau variant sans cesse dans l'air, la déliquescence commencera pour chaque sel à un degré particulier de l'hygromètre. Si nous plaçons le sel marin dans de l'air où l'hygromètre de Saussure marque 80°, il ne changera pas; si l'hygromètre monte à 92°, le sel tombera en déliquium. Le nitre est déliquescent à 97° du même hygromètre. Dans toutes les circonstances hygrométriques de l'air, on trouve des sels déliquescens.

Le chlorure de calcium n'est jamais solide à

SCD Lyon 1

l'air, et il a tant d'affinité pour l'eau, qu'il peut enlever à l'air un seul centième qu'il contiendrait.

Le phénomène de l'efflorescence est en quelque sorte opposé à celui-là, car il se produit lorsque le corps cède de l'humidité à l'air. Le sulfate de soude exposé à l'air, perd sa transparence, et tombe en poudre impalpable, et l'on dit qu'il s'effleurit. Beaucoup de sels sont dans ce cas, mais cet effet dépend de l'état de l'air. On a supposé que quand un sel s'effleurit, il abandonne toute l'eau qu'il contient : c'est une erreur, la plupart n'en perdent qu'une portion. Il y en a quelques-uns qui l'abandonnent entièrement, et le sulfate de soude est dans ce cas; mais le carbonate et le phosphate de soude, quoique effleuris, conservent toujours de l'eau. Les sels de ce dernier ordre contiennent plusieurs atomes d'eau; en sorte que si un sel renferme dix atomes, par exemple, on doit concevoir que le dixième est retenu avec moins de force que le neuvième, ainsi de suite.

Il faut remarquer que les pertes d'eau qui se font ainsi ne paraissent pas suivre la loi des

SCD Lyon 1

proportions définies; c'est comme l'état hygrométrique des bois et des autres substances qui peuvent se dessécher et perdre des quantités variables d'eau, par termes rapprochés, et non par sauts, comme dans les proportions définies. Dans quelques circonstances qu'on prenne les sels, ayant éprouvé un commencement de déliquescence ou d'efflorescence, on ne trouve jamais l'eau en proportions définies.

L'air ne dessèche jamais parfaitement les corps, car jamais il ne descend au-dessous de 40° de l'hygromètre, et dans ce cas il renferme encore un quart d'eau; mais on peut, par des moyens artificiels, augmenter la dessiccation. Il suffit de mettre sous une cloche le corps que l'on veut dessécher et de la chaux, ou de l'acide sulfurique concentré, et l'eau sera absorbée.

On sait que l'air ne s'oppose pas au développement de la vapeur, c'est-à-dire que la tension de la vapeur est la même dans l'air que dans le vide; mais il fait obstacle à la rapidité de la vaporisation en retardant le mouvement des molécules. Si l'on veut aller plus vite, on fait le vide sous

SCD Lyon 1

la cloche : la vapeur se répand alors avec plus de rapidité, et l'on arrive promptement au résultat.

On parvient encore à dessécher plus complètement les corps au moyen de la chaleur. On les place sous une cloche où l'on a mis aussi de l'acide sulfurique; on chauffe : la tension de la vapeur devient de plus en plus grande, et, suivant la température à laquelle on s'élève, on obtient une dessiccation plus ou moins parfaite. Ce moyen est de beaucoup préférable à l'autre. Dans quelques circonstances, on ne peut s'y prendre ainsi; mais, quand on peut exposer les corps à une température élevée, l'emploi de la chaleur est préférable.

Il faut nous occuper maintenant de l'action des corps simples sur les sels. Nous ne parlerons que de celle du carbone, de l'hydrogène et du potassium. Si l'on a des sels formés par des acides, dans lesquels l'oxigène n'est pas retenu fortement, on peut l'enlever par le carbone, qui alors se change en acide carbonique ou en oxide de carbone, l'hydrogène qui forme de l'eau, le phosphore qui forme de l'acide phosphorique, le potassium qui

SCD Lyon 1

peut décomposer la plupart des sels. Nous allons voir maintenant l'action des acides et des bases.

Quand on a un sel, c'est-à-dire un composé d'une base et d'un acide, et qu'on verse dessus un autre acide, la base se partage entre les deux acides, celui avec lequel elle était d'abord combinée, et celui que l'on a ajouté : c'est là un fait général. Ainsi, on avait, je suppose, du chlorure de sodium, qu'on peut considérer, en dissolution, comme hydro-chlorate de soude, on y verse de l'acide sulfurique ; on aura deux acides, hydro-chlorique et sulfurique, qui se partageront la base. Si l'on mettait de l'acide sulfurique en excès, il y aurait une partie de l'autre acide qui deviendrait libre dans la liqueur; et si cet acide était de nature volatile, il se dégagerait; mais s'il était de nature fixe, il resterait; et pendant qu'il serait présent, on conçoit qu'il chercherait toujours à s'emparer de la base, en sorte que celle-ci serait partagée entre les deux acides, chacun des acides s'opposant à l'action de l'autre. Il y a beaucoup d'acides qui ne sont pas volatils : il y en a qu'on peut considérer comme liquides,

SCD Lyon 1

parce qu'ils sont toujours unis avec l'eau. Toutes les fois que l'acide sera retenu dans le liquide de manière à ne pas s'échapper dans l'atmosphère, il faut le considérer comme fixe. Dans l'exemple que nous venons de citer, l'acide hydro-chlorique que nous avons mis en liberté va s'échapper, car il est volatil, si au préalable nous n'avons pas dissous le sel; mais si nous avons eu cette précaution, le gaz hydro-chlorique va lui-même demeurer en dissolution dans cette eau, et devra être considéré comme fixe. L'acide sulfurique agit de la même manière dans les deux cas; mais, dans le second, il est retenu par l'eau, et la décomposition doit être moins parfaite, puisque les deux acides se combattent, tandis que rien n'arrête son action dans le premier. On pourra donc concevoir que l'affinité des acides pour les bases dépend beaucoup de la fixité de ces corps, et suivant qu'on opérera dans des circonstances favorables, un acide volatil pourra être considéré comme fixe. Nous venons de voir que, dans l'expérience ci-dessus, l'acide hydro-chlorique est retenu par l'eau; si l'on chauffe, il se dégagera

SCD Lyon 1

avec l'eau, et l'acide sulfurique reprendra le dessus. On pourrait dire, dans ce cas, que l'acide hydro-chlorique a moins d'affinité ; mais cela tient seulement à ce qu'il devient volatil à la température à laquelle on opère : cette propriété est même mise en usage pour la préparation du sulfate de soude.

Nous allons trouver avec les bases des phénomènes analogues. Si l'on prend un sel en dissolution, et qu'on ajoute une autre base, l'acide va se partager entre les deux bases. Prenons du chlorure de barium ; si nous ajoutons de la potasse caustique, aussitôt le chlore va se partager entre le barium et le potassium : si l'une des bases est moins soluble que l'autre, une portion sera mise en liberté, et formera un précipité ; si, avant de faire l'expérience, j'ajoute de l'eau au chlorure de barium, il n'y aura plus de précipité, tout sera dissous. On voit que ces deux phénomènes sont de même nature ; car la base peu soluble correspond à l'acide volatil, et le précipité au dégagement du gaz. Dans l'un et l'autre cas, une quantité d'eau suffisante peut retenir les deux corps.

SCD Lyon 1

On conclura de là que si l'on verse une base dans un sel, c'est la base qui ne peut pas rester en dissolution qui se séparera. Ainsi, les sels de chaux solubles seront précipités par la baryte et la strontiane, et ceux-ci à leur tour par la potasse ou la soude. Il faut donc concevoir que les deux bases se partagent, ou bien qu'il y a dégagement ou précipité. J'énonce cela d'une manière générale, mais on aura occasion d'y revenir en détail.

Je borne là les généralités sur les sels, et je vais commencer à m'occuper des genres. Je commence par les *borates*.

GENRE BORATE.

L'acide borique forme les sels qu'on appelle *borates*. On peut obtenir des sels à divers degrés de neutralisation; ainsi nous pourrons former plusieurs borates avec la même base. Une base peut se combiner en général avec deux, trois, et même un plus grand nombre de proportions du même acide, et réciproquement.

Nous entendons par sel neutre, un sel formé par un atome de base et un atome d'acide; ainsi

SCD Lyon 1

nous pourrions prendre pour notre atome d'acide un nombre ou une quantité qui forme avec la soude le sel neutre. Mais l'acide borique neutralise mal; d'ailleurs ce genre contient peu d'espèces; il n'y a même que le borax qui soit bien connu, et qui ait de l'importance, de sorte qu'on s'est déterminé à le prendre pour sel formé d'un atome de base et d'un atome d'acide. Or, ce sel n'est pas neutre; il a une assez forte réaction alcaline, qui est même sensible à la saveur. Il renferme donc un excédant de base, et l'on aurait pu choisir celui dont la neutralité est plus parfaite; mais tout cela est de convention. Au reste, on a une grande latitude pour le choix du corps qui sert à déterminer le poids de l'atome d'un corps. Nous nommerons équivalent, proportion ou atome du bore, le nombre suivant :

Nous avons donné à l'atome d'oxigène l'unité pour poids; la quantité du bore qui lui correspond est..... 0,6799

Cet atome de bore s'unit à deux atomes d'oxigène pour former l'acide borique.. 2,0000

Poids de l'atome d'acide borique.... 2,6799

SCD Lyon 1

Cet atome d'acide borique pesant 2,6799, s'unit à un atome de soude pesant 3,9089 pour former l'atome de borax, qui par conséquent pèse 6,5888.

Les borates ont les caractères suivans : quand on les expose à l'action de la chaleur, ils entrent en fusion à une chaleur d'un rouge cerise, et la plupart donnent un verre transparent, sans altération; au moins n'y en a-t-il qu'un petit nombre, comme ceux formés par les oxides réductibles, qui pourraient être décomposés eux-mêmes, et l'on a peu fait d'expériences à cet égard; les autres ne sont pas altérés à la plus haute température. Parmi les corps combustibles, nous indiquerons l'hydrogène, qui peut les décomposer à une chaleur presque blanche, en donnant naissance à de l'eau, en réduisant l'acide et la base, et transformant le borate en borure, comme cela arrive pour le borate de fer, et probablement pour ceux des autres métaux. On peut obtenir des effets analogues avec le charbon. On voit qu'en traitant le borate par l'hydrogène, on a deux affinités : celle de l'hydrogène pour l'oxigène, et celle du bore pour le métal.

Les acides décomposent presque tous les bo-

SCD Lyon 1

rates. L'acide carbonique, dans les circonstances ordinaires, ne peut cependant les décomposer; car il est très volatil, et se dissout dans l'eau en petite quantité. Si l'on fait usage de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique, qui sont très solubles, ils s'emparent de la base, suivant les lois que nous avons posées : l'acide borique est mis en liberté, et, s'il n'y a pas assez d'eau pour le dissoudre, il se précipite. L'acide carbonique peut aussi décomposer les borates, si on l'a rendu liquide par la pression. Un caractère essentiel de ces sels, c'est qu'il ne se produit point d'effervescence en y versant un acide. Il est vrai que c'est un caractère commun aux autres acides fixes, comme l'acide phosphorique, arsénique, sulfurique; mais, comme ceux-ci ont des caractères particuliers, il n'est pas possible de les confondre. D'ailleurs, les borates ainsi décomposés par les acides donnent pour résultat de l'acide borique en écaille nacrée, caractère remarquable.

Voici une autre expérience qu'on répète souvent pour constater la présence de l'acide borique. On peut verser sur une très petite quantité d'un sel de cet acide en dissolution de l'acide sulfu-

SCD Lyon 1

rique ; l'acide borique se sépare : si ensuite on y trempe un papier, celui-ci aura acquis la propriété de brûler avec une flamme verte. Cette couleur verte se reconnaît encore en traitant l'acide borique par le chalumeau.

Les borates sont en général peu solubles ; on doit cependant excepter ceux qui sont formés par la potasse, la soude et l'ammoniaque, qui donnent lieu à des sels solubles. S'ils sont à l'état de sous-sels, ils peuvent avoir un autre degré de solubilité. On peut donc reconnaître, à l'aide de ce caractère, si les borates sont formés d'une de ces bases.

Les borates sont insolubles dans l'alcool ; les acides les dissolvent, au contraire, avec facilité. Ainsi, si je verse un excès de borate dans l'eau, il va se précipiter, et si j'ajoute à cette eau un peu d'acide, tout le sel déposé va se dissoudre. Puisque les acides dissolvent les borates, on voit qu'ils ne peuvent point former de précipité en présence d'un acide.

On ne trouve dans la nature que deux sortes de borates, qui sont le borax et le BORACITE, qu'on trouve dans les montagnes gypseuses.

Nous venons de donner les caractères des bo-

SCD Lyon 1

rates neutres; mais ces bases peuvent prendre une nouvelle quantité d'acide pour former un bi-borate. Autrefois, on appelait ce bi-borate simplement *borate*, et l'on nommait l'autre *sous-borate*.

Les bi-borates ont quelques caractères particuliers; on les reconnaît à leur saveur, qui est moins alcaline, et à leur plus grande solubilité. Ils sont aussi en général plus fusibles; mais ce qui les distingue surtout, c'est qu'ils renferment une quantité d'acide double.

Nous insisterons peu sur les diverses espèces de borates. Le borax est le plus important. Son nom nous vient des Arabes; il était connu dans des temps fort anciens. Tel qu'on le trouve dans le commerce, on doit le considérer comme formé (nous donnerons toujours la composition du sel, les propriétés en découleront naturellement) d'un

équivalent d'acide égal à.....	2,6799
d'un équivalent de soude, égal à.....	3,9089
	6,5888
Ce sel renferme cinq équivalens d'eau, qui égalent.....	5,62398
Équivalent du borax.....	12,21278

Ce sel se présente sous une forme prismatique.

SCD Lyon 1

Suivant M. Haüy, c'est un prisme à base rectangulaire oblique, ou bien un prisme oblique hexaèdre, ou bien un prisme octogonal; et, dans ces divers états, on est sûr qu'il contient la quantité d'eau dont nous venons de parler. Sa saveur offre à la fois quelque chose de doux et d'alcalin. Il jouit de la réfraction double à un haut degré. Si l'on frotte ces cristaux dans l'obscurité, il est lumineux comme le sucre, et non comme les silex que l'on choque. C'est ici une lumière phosphorescente. Ce phénomène, qu'on nomme *phosphorescence*, a lieu sans qu'il y ait combustion. Exposé à la chaleur, comme il renferme cinq proportions d'eau, il commence par se fondre dans son eau de cristallisation, et forme ensuite un liquide visqueux, boursouflé par l'eau qui s'échappe à l'état de vapeur; ensuite, au lieu de se dessécher, comme la plupart des sels, il devient pâteux : si l'on continue de chauffer, il passe à l'état liquide, et éprouve la fusion ignée, dont nous avons parlé dans la leçon précédente. Quand la température a été portée jusqu'au rouge vif, ce borax reste complètement liquide sans que le

SCD Lyon 1

feu le plus violent lui fasse éprouver aucune altération, parce qu'il n'est ni décomposable ni volatil. Par le refroidissement, il donne un verre transparent qui se ternit assez promptement à l'air. Tous les borates, qui ne se décomposent pas par la chaleur, se fondent de la même manière, et donnent un verre qui est incolore, toutes les fois que l'oxide du sel n'est pas coloré; dans le cas contraire, le verre a une couleur dépendante de l'oxide qu'il contient.

L'eau dissout assez bien ce sel; mais on n'a pas fait beaucoup d'expériences à cet égard. A la température ordinaire, l'eau en dissout un sixième de son poids, et la moitié à la température de l'ébullition. A l'air, il s'altère, devient opaque à sa surface d'abord, et, après un temps assez long, jusque dans l'intérieur de la masse. Quelquefois, les cristaux conservés pendant plusieurs années tombent tout-à-fait en poudre. Cependant la la matière que l'on obtient n'est pas un sel tout-à-fait anhydre; il retient encore une certaine quantité d'eau, qui varie suivant l'état hygrométrique. Nous ne citerons que le charbon, comme

SCD Lyon 1

pouvant décomposer le borax à une haute température, et produire même du bore. Les acides, en contact avec le borax, s'emparent de sa base et chassent l'acide borique. Je l'ai déjà dit en traitant des caractères du genre. L'acide borique, ainsi précipité, est impur; il contient, par exemple, du sulfate de soude, quand on s'est servi d'acide sulfurique pour sa préparation; il faut le jeter sur un filtre, et laisser égoutter la liqueur qui l'imprègne, puis le laver, le redissoudre, et le faire cristalliser; puis laver les cristaux avec de l'eau, jusqu'à ce que les eaux du lavage ne donnent plus par un sel de barium de précipité insoluble dans l'acide nitrique. Les eaux de lavage sont ensuite évaporées, et fournissent une nouvelle quantité d'acide. Quand on opère en petit, on perd beaucoup par ces lavages; mais en grand les eaux servent de nouveau, et l'on parvient à extraire la presque totalité de l'acide borique que contenait le sel.

Le borax est précieux par la propriété qu'il a de dissoudre les oxides métalliques et de se combiner avec eux. Cette dissolution se fait à chaud.

SCD Lyon 1

On prend le borax desséché ou fondu ; on le réduit en poudre impalpable, on le mêle avec les oxides, et en fondant au chalumeau si l'on opère en petit, ou dans un creuset si l'on emploie de plus grandes quantités, on obtient du borax coloré de diverses manières ; bleu avec le cobalt, jaunâtre avec le fer, vert, bleu ou rouge avec le cuivre, etc. On connaît ainsi par le borax, et ce moyen est employé en minéralogie, l'oxide que renferment les corps que l'on traite.

Comme on connaît aujourd'hui la composition du borax, qu'on sait la quantité d'acide qu'il renferme, quand on voudra l'extraire, il faudra calculer la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser la base, et mettre l'acide à nu. On peut aussi procéder de la manière suivante : on prend un papier réactif qu'on rend *paresseux*, c'est-à-dire qu'on rend moins sensible à l'action des acides en l'imprégnant de carbonate de potasse ; de temps en temps on le plonge dans le liquide : l'acide borique mis en liberté sature l'alcali dont le papier est imprégné ; mais aussitôt que l'acide sulfurique est en

SCD Lyon 1

excès, le papier rougit, et alors on doit s'arrêter.

Parmi les bases qui forment des borates, la potasse, la soude et l'ammoniaque donnent lieu à des sels solubles; au contraire, la baryte, la strontiane et la chaux forment des sels insolubles. Si l'on verse dans une dissolution de borax l'une de ces dernières bases, la baryte, par exemple, on aura un précipité; car l'acide doit se partager entre les deux bases, et la baryte forme des sels qui ne peuvent rester en dissolution dans l'eau.

Nous placerons à côté du borax un autre sel qui est aussi un *borate*, et qu'on ne fabrique que depuis l'année 1818, mais dont on fera, à l'avenir, un grand usage. On le forme en se servant d'une dissolution de borax ordinaire, que l'on fait cristalliser dans des circonstances différentes. Pour cela, on prend le borax cristallisé à une température ordinaire, on le fait dissoudre à chaud, puis on fait refroidir lentement en enveloppant le vase, pour avoir de beaux cristaux. Les cristaux se forment peu à peu; on arrête la cristallisation à 50°, et l'on enlève l'eau-mère. On laisse ensuite cette dissolution cristalliser

SCD Lyon 1

de nouveau. On a deux cristallisations tout-à-fait différentes. A la température ordinaire, nous obtenions des prismes hexaèdres ; ici nous obtiendrons l'octaèdre régulier. En examinant la composition de ce deuxième sel, on trouve qu'il renferme moitié moins d'eau ; aussi est-il plus pesant. Ce composé est précieux pour les arts, en raison de sa dureté; car les orfèvres qui emploient le borax pour les soudures, sont obligés de le réduire en poudre, et, comme il éclate, ils en perdent beaucoup. Celui-ci, au contraire, se divise assez bien et n'éclate pas; aussi aime-t-on mieux le payer plus cher. M. Payen a très bien décrit ce corps, et a fait voir que la quantité d'eau qu'il renferme est différente, comme nous venons de le dire. C'est là un exemple remarquable, qui fait voir qu'une différence de température suffit pour donner des cristaux de formes et de proportions différentes. Nous aurons plusieurs fois occasion de faire la même observation.

Le borax se trouve dans la nature. Divers voyageurs nous ont appris comment on le recueille. Il paraît certain qu'il vient du centre du

SCD Lyon 1

Thibet, car les vallées dans lesquelles on le trouve sont entourées de montagnes constamment couvertes de neiges. On s'accorde à dire qu'il se trouve dans de petits lacs ou étangs assez nombreux, dont quelques-uns peuvent avoir deux à trois lieues de tour; que là sont des eaux si chaudes qu'on ne peut y tenir la main. On prend ces eaux pendant l'hiver, on les met dans des réservoirs : l'eau s'évapore par l'action de l'air, et le borax se dépose sous forme hexaèdre oblique; c'est le borax brut ou *tinckal*. Ce sel est ensuite porté dans l'Indostan, d'où il passe en Europe. On en fait venir aussi de la Chine. On le raffinait d'abord en Hollande, on l'a ensuite raffiné en France. Il doit son impureté à du sel marin et à une matière huileuse. On trouvera, dans le Journal de Pharmacie, tome IV, page 97, et dans les Annales de Chimie et de Physique, un mémoire contenant les procédés de raffinage qui ont été proposés.

Les opérations qu'on fait pour le purifier ont pour but de nettoyer la surface. Pour en donner une idée, il suffit de dire que la matière hui-

SCD Lyon 1

leuse qui se trouve à la surface est détruite par la chaleur, qu'elle se carbonise, et qu'ensuite si l'on fait dissoudre dans l'eau et cristalliser, on a le borax tout-à-fait pur. C'est un moyen simple que l'on pourrait employer.

Nous n'avons rien à dire des autres borates; il suffit de savoir qu'on peut les faire tous par double échange ou décomposition. J'expliquerai dans la prochaine leçon ce qui se produit dans ces opérations.

Parmi les borates dont il me reste à parler, il y en a un remarquable par ses propriétés; on le trouve dans la nature : c'est le *boracite*. On l'a nommé quartz de Lunébourg. Il est en prismes octogones très durs, tout-à-fait anhydres. Quatre angles sont tronqués et quatre ne le sont pas. Il fait feu au briquet. Si on le chauffe, il devient électrique : aux angles tronqués se rend l'électricité positive; l'électricité négative se rend aux angles non tronqués.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

DES CARBONATES. — Proportions de l'acide carbonique dans les carbonates. — Caractères des carbonates. — Action des corps simples. — Solubilité des carbonates. — *Carbonate de chaux.* — Ses caractères; action des dissolvans. — Fabrication de la chaux. — Moyen de fondre le carbonate de chaux. — Manière dont se forment les carbonates de chaux. — *Aragonite,* ou chaux carbonatée. — Ses propriétés. — Substances formées par le carbonate de chaux. — *Bicarbonate de chaux.* — *Carbonate de baryte.* — Ses caractères. — Action des acides. — Action de l'eau. — *Carbonate de strontiane.* — Ressemblance de ce sel avec le précédent. — Ses caractères. — Action de l'eau. — *Carbonate de potasse.* — Ses caractères; moyen de le faire cristalliser. — Action de l'eau, du charbon. — Fabrication de ce sel; moyen de le purifier. — *Bicarbonate de potasse.* — Ses caractères; moyen de l'obtenir. — *Carbonate de soude.* — Ses caractères. — Action du phosphore sur ce sel.

GENRE CARBONATE.

Dans cette séance, nous allons nous occuper des combinaisons de l'*acide carbonique* avec les bases.

SCD Lyon 1

L'acide carbonique se combine avec les bases en diverses proportions, pour former des *carbonates*, des *bicarbonates* et des *sesquicarbonates*. Les carbonates sont formés d'un équivalent d'acide et un équivalent de base; les bicarbonates d'un de base et deux d'acide; les sesquicarbonates d'un de base et un et demi d'acide.

L'atome d'acide est..... 2,76440
Il renferme deux atomes d'oxigène. 2

Ce qui réduit l'équivalent du carbone à..... 0,76440

Ces trois genres de sels ont des caractères qui leur sont tout-à-fait communs; en sorte que l'on ne peut bien les distinguer les uns des autres que par l'analyse, en déterminant la quantité d'acide; ce qu'on peut faire en cherchant d'abord celle de la base, et déterminant ensuite le rapport de l'acide à la base.

Voici les caractères qui appartiennent à ces divers sels : exposés à l'action de la chaleur, tous perdent leur acide carbonique, excepté ceux de

SCD Lyon 1

potasse, de soude, de lithine et de baryte. Les carbonates de ces mêmes bases qui contiennent plus d'acide, le perdent quand on les expose à l'action de la chaleur, et reviennent à l'état de carbonates simples.

Ceux qui ne cèdent pas leur acide par l'action seule de la chaleur, peuvent cependant être décomposés par le charbon, qui, sous l'influence de la chaleur, enlève à l'acide carbonique la moitié de son oxigène, et produit du gaz oxide de carbone. Ainsi, nous dirons qu'ils sont tous décomposés par le charbon.

Parmi les corps simples, le chlore, le brome, le phosphore, le soufre, l'iode, et, comme nous venons de le dire, le charbon, décomposent les carbonates, mais en donnant lieu à des produits différens, que nous ferons connaître à l'occasion.

Ce qu'il y a de plus important à connaître dans l'histoire des carbonates, c'est la manière dont ils se comportent avec les acides. Il n'y en a aucun qui, dans des circonstances convenables, résiste à leur action et ne soit décomposé par eux. Si

SCD Lyon 1

nous prenons l'acide sulfurique pour exemple, il dégagera du gaz carbonique, et formera un sulfate; il se produira en même temps une effervescence très grande; mais ici l'on ne remarque aucune odeur, et c'est même un caractère distinctif: si l'on avait, par exemple, de l'hydrosulfate, il se produirait une odeur d'œufs pourris.

Voilà du carbonate de chaux; en versant dessus de l'acide sulfurique, nous aurons une effervescence lente, parce que ce sel est peu soluble. On ne sent aucune odeur; l'acide carbonique qui produit cette effervescence se dégage comme de la bière et des autres liqueurs qui le contiennent. Les minéralogistes se servent beaucoup de ce caractère pour reconnaître les carbonates.

Parmi les carbonates, quelques-uns sont solubles dans l'eau; ce sont ceux formés par la potasse, la soude et l'ammoniaque, alcalis éminemment solubles. Ces trois bases forment des sels en diverses proportions avec l'acide carbonique, mais toujours solubles. La lithine donne lieu à un sel qui n'est pas très soluble; les autres

SCD Lyon 1

bases ou oxides métalliques forment des carbonates insolubles.

Les carbonates de soude, de potasse et d'ammoniaque, qui sont solubles dans l'eau, le sont peu dans l'alcool, mais ils se dissolvent fort bien dans les acides faibles. Commençons par l'acide carbonique (on sait que l'eau peut tenir jusqu'à 100 volumes de cet acide). Si nous avons une eau chargée d'acide carbonique, et que nous y placions du carbonate, il se dissout. Ainsi nous dirons, en généralisant, que les carbonates se dissolvent dans une eau chargée d'acide, pourvu que cet acide soit faible. Si nous prenons un acide concentré, nous aurons une vive effervescence; cela tient à ce que la base se partage entre les deux acides, comme nous l'avons dit.

Si nous versons une quantité d'acide sulfurique égale à la moitié de la quantité d'acide qui est dans le sel, la base va se partager entre les deux acides, et si l'acide carbonique est en trop grande quantité pour demeurer dans l'eau, il s'échappe; si, au contraire, la quantité d'eau est suffisante,

SCD Lyon 1

l'acide restera, et il n'y aura pas d'effervescence. Dans cette expérience, nous n'avons pas du carbonate pur, mais un mélange de carbonate et de sulfate.

Voilà les caractères génériques de ces sels, c'est-à-dire ceux qui appartiennent à toutes les espèces du genre. Nous allons faire l'histoire des espèces, et nous commencerons par le *carbonate de chaux*.

Le *carbonate de chaux* est formé d'un atome d'acide carbonique et d'un atome de chaux, ou équivalent. (Je désirerais que nous pussions nous familiariser avec ce mot *équivalent*, parce qu'il indique que nous pouvons indifféremment nous servir de telle ou telle base, pourvu que nous prenions les quantités correspondantes.)

L'équivalent d'acide carbonique est.	2,76440
L'équivalent de chaux est.....	3,56019
Atome du carbonate de chaux....	6,32459.

La réunion des deux atomes forme une molécule composée, qui est celle de carbonate de chaux.

SCD Lyon 1

Le carbonate de chaux se prépare dans les laboratoires, en mêlant la base et l'acide; on l'obtient sous forme pulvérulente à l'état de craie. On ne peut le faire cristalliser, parce qu'il est insoluble; mais la nature, à laquelle le temps ne manque pas, fournit le carbonate de chaux cristallisé en abondance. On le trouve sous un grand nombre de formes variées, mais qui peuvent toutes être ramenées à une principale, le rhomboèdre, comme dans le spath d'Islande, et que Haüy appelait forme primitive; un rhomboèdre dont les angles ont 105° 50′ et 74° 55′. Ce carbonate a la propriété de se diviser parallèlement à toutes les faces : de cette forme primitive dérivent toutes les autres. Ce carbonate se présente souvent sous la forme d'un prisme hexaèdre régulier et sous beaucoup d'autres formes différentes; mais il suffit de savoir que le carbonate de chaux peut cristalliser et prendre les formes les plus variées. Le carbonate de chaux, en raison de son insolubilité, n'a point de saveur. Nous pouvons dire, en généralisant, que la saveur suppose de la solubilité.

SCD Lyon 1

La densité de ce corps est 2,3 à 2,8. Il est remarquable de voir le même minéral, avec la même composition, varier ainsi de poids; mais il peut y avoir erreur dans la détermination : on sait aussi que les cristaux, suivant les circonstances où ils se forment, prennent des densités différentes. Dans le sel qui nous occupe, c'est même un caractère; car cette densité donne lieu à un sel plus dur, qui raie le sulfate de chaux. On peut même distinguer le stuc du carbonate de chaux ou marbre, en ce que l'ongle suffit pour rayer le premier, tandis que le second possède une assez grande dureté.

Quand on regarde à travers le spath d'Islande, on voit deux images : c'est l'effet de la double réfraction. Ce sel est peu soluble dans l'eau : celle-ci n'en prend que 3 à 4 millièmes. Si on le place dans de l'eau acidulée, il va se dissoudre facilement. Dans cet état, en raison de sa transparence, on ne croirait pas que l'eau contînt quelque corps étranger. Ce phénomène est produit par la nature ; nous en avons même des preuves

SCD Lyon 1

auprès de nous : les eaux d'Arcueil renferment du carbonate de chaux en dissolution dans l'acide carbonique; cela est même très sensible à la source; mais l'eau, dans son cours, abandonne son acide carbonique. On sait qu'à l'air ce gaz se dégage; il se dégage aussi par l'action de la chaleur. Dans cette circonstance, le carbonate, qui était dissous à la faveur de l'acide carbonique, est précipité et encrasse les vases qui le renferment. On trouve fréquemment dans la nature le carbonate de chaux en dissolution dans des eaux minérales.

Les eaux d'Arcueil perdent leur acide carbonique par l'action de la chaleur, et de temps à autre on est obligé de dégager les tuyaux du carbonate qui s'y dépose. Les eaux de la Seine contiennent aussi de ce sel, lors même qu'elles sont filtrées. On trouve des eaux tellement chargées de ce carbonate, qu'avec le temps elles finissent par former de vastes constructions. Il existe en France des eaux de ce genre, qu'on désigne par le nom de minérales. On trouve, près de Clermont, une

SCD Lyon 1

source d'eau minérale renfermant du carbonate de chaux; elle est un peu chaude, elle fume même: je n'en sais pas exactement la température, mais elle peut être de 25°. Ses eaux, au contact de l'air, perdent leur acide carbonique et déposent le carbonate. On expose dans ces eaux des feuilles, des plantes, des animaux, et au bout d'un mois ou six semaines, ces objets sont couverts de carbonate de chaux et paraissent pétrifiés. On trouve aussi de ces eaux en Toscane, aux bains de Saint-Philippe.

Le carbonate de chaux est décomposé par la chaleur rouge, et c'est sur ce fait que repose la fabrication de la chaux. Il suffit de prendre de la pierre calcaire, c'est-à-dire une combinaison d'acide carbonique et de chaux, et de l'exposer à une bonne chaleur rouge; car à un rouge obscur, le gaz ne se dégage pas. Les carbonates qui n'abandonnent pas leur acide sous l'influence de la chaleur se fondent quand on les expose à une chaleur suffisante. Si l'on pouvait conserver à la chaux son acide carbonique, on pourrait la

SCD Lyon 1

fondre ; mais comment empêcher l'acide de se dégager? C'est en la plaçant dans des vases hermétiquement fermés. On peut se servir de la craie ou carbonate de chaux sans agrégation, que l'on place dans un canon de fusil ; on forge l'extrémité du canon, afin qu'il soit bien fermé : en portant pendant long-temps cet appareil à une température d'un rouge cerise, on fera fondre la craie. Si ensuite on laisse refroidir lentement, on est tout surpris de retrouver une matière cristallisée imitant le plus beau marbre.

Ce fait acquiert une grande importance pour la Géologie; car avant qu'il eût été observé par sir *James Hall*, on supposait que tous les carbonates avaient été déposés par l'eau; car, disait-on, peuvent-ils devoir leur formation à l'action du feu, qui les décompose si facilement et ne produit que de la chaux vive? Ainsi, avant cette expérience, on croyait que tous les carbonates devaient incontestablement leur formation à l'eau : il est certain cependant qu'il y a beaucoup de pierres calcaires qui sont le résultat de dépôts

SCD Lyon 1

faits par l'eau, comme à Clermont et à Sainte-Allyre, où l'on voit un pont de 90 à 100 pieds, d'une hauteur considérable, formé par les eaux. Il y a des pierres calcaires dont l'origine ne pourrait être expliquée par l'action de l'eau, et qui l'est parfaitement par l'action de la chaleur.

Nous avons à examiner maintenant un minéral qui est aussi de la *chaux carbonatée*, et auquel on donne le nom d'*aragonite*. Il se présente sous une forme différente de celle du carbonate de chaux ordinaire. Haüy croyait que l'aragonite devait sa différence de forme à des substances étrangères qui entraient dans sa composition; elle a des propriétés physiques différentes; elle est plus dense. Le carbonate a une cassure spathique (*spath* est un mot allemand qui désigne les substances qui se divisent facilement; on en a formé le mot *spathique* pour indiquer une substance qui se divise en lames); l'aragonite a une cassure, au contraire, vitreuse; sa densité va jusqu'à 2,9.

L'aragonite renferme toujours un eu pde stron-

SCD Lyon 1

tiane, 2 ou 3 centièmes; il se peut qu'elle joue un certain rôle, et qu'elle influe sur la forme même et sur les propriétés de cette substance.

Le carbonate de chaux est répandu avec une étonnante profusion dans la nature : d'abord il forme la craie, qui se distingue des pierres calcaires en ce qu'elle n'a pas d'agrégation. Il forme ensuite les madrépores, les coraux, les stalactites dues à des dépôts de carbonates primitivement tenus en dissolution dans l'acide carbonique; les marbres, qui sont plus ou moins beaux, selon que leur cristallisation est plus ou moins complète; on peut même reconnaître dans quelques-uns la structure spathique.

Nous trouvons ensuite ce qu'on nomme lumachelle, marbre non cristallisé, remarquable par sa couleur et sa bigarrure; la brèche, qui donne par le poli des dessins remarquables; les pierres calcaires compactes, dont la cassure ne laisse pas apercevoir de cristallisation; le moellon, qui est une pierre calcaire impure, mêlée avec de l'oxide de fer, de la silice et de l'alu-

SCD Lyon 1

mine à l'état d'argile. La pierre calcaire est quelquefois beaucoup plus dure, et présente une pierre compacte à grains fins, ce qui est précieux pour la lithographie.

La masse de ces diverses substances est très considérable et forme une grande partie de la croûte de la terre. Aux environs de Paris, on trouve de la pierre calcaire et de la craie, qu'on rencontre aussi sous le lit de la rivière. Les plaines de la Champagne sont couvertes de craie; le Jura, les Vosges, dans une bonne partie, sont calcaires; tous les Apennins sont calcaires. Dans les montagnes primitives de granit, il y a toujours des chaînes de calcaire; on cite en Suisse des montagnes calcaires qui s'élèvent jusqu'à 4,000 mètres de hauteur. Tout cela justifie les détails dans lesquels je suis entré.

Nous n'avons pas de *bicarbonate* de chaux ni de *sesquicarbonate*, car on ne peut faire chauffer ces corps sans que l'acide carbonique se dégage; cependant on est porté à considérer le carbonate

SCD Lyon 1

de chaux dissous dans l'acide carbonique, comme un bicarbonate.

A côté du carbonate de chaux vient le *carbonate de baryte* qui porte le nom de whiterite, parce que c'est le docteur Whitering qui en a fait connaître la nature.

Il est formé d'un atome de baryte..... 9,5688
D'un atome d'acide carbonique..... 2,7644
Poids atomistique du carbonate de baryte. 12,3332

L'atome de carbonate de baryte est donc deux fois plus pesant que celui de carbonate de chaux.

Les proportions que nous donnons ici sont celles du carbonate que nous préparons dans les laboratoires; il ne contient pas d'eau. On peut l'obtenir au moyen de la baryte et de l'acide carbonique, ou mieux, par double décomposition.

La nature nous présente ce sel en masse; en le brisant, on remarque que ce sont des aiguilles prismatiques, qui paraissent diverger d'un centre commun, et qui dérivent d'un rhomboèdre, mais diffèrent de celui de carbonate de chaux.

SCD Lyon 1

Ce carbonate est peu soluble, mais il le devient dans de l'eau chargée d'acide carbonique, et se sépare par l'action de l'air qui débarrasse le liquide de son excès d'acide.

Le carbonate de baryte se fond sans se décomposer; en l'exposant à la chaleur blanche, il entre en fusion, et par le refroidissement, il prend une apparence vitreuse ou cristallisée. Cependant, si on le mêle avec du charbon et qu'on chauffe, le gaz se dégage en se décomposant, et l'on obtient la baryte pour résidu. On avait prétendu que le carbonate chauffé dans un creuset donnait de la baryte; c'est qu'on ne s'était pas servi de creusets de Hesse, mais de creusets de plombagine, qui contiennent du carbone. Le carbone agissait sur le carbonate, et le faisait passer à l'état de baryte caustique.

Pour obtenir la baryte, il est plus simple de traiter le carbonate par l'acide nitrique et de décomposer le nitrate par la chaleur, ou de préparer un nitrate ou un hydrochlorate, et d'en précipiter la baryte par la potasse.

SCD Lyon 1

Nous avons vu que l'eau ne dissout qu'une très faible quantité de ce sel; sous l'influence d'une chaleur rouge, ce même liquide pourra le décomposer entièrement. J'ai ici cette expérience préparée d'avance : on prend un tube de porcelaine dans lequel on place le carbonate de baryte; le tube est ensuite porté à une haute température. A l'une de ses extrémités, on adapte un vase renfermant de l'eau; on chauffe cette eau; elle se vaporise et passe sur le carbonate. Si l'on recueille ce qui se dégage, on aura du gaz carbonique. Ainsi le carbonate de baryte, et c'est un fait curieux, est décomposé à chaud par l'eau, et donne pour produit de l'hydrate de baryte et de l'acide carbonique qui se dégage. Mais ce qui est encore plus singulier, c'est qu'on peut maintenant décomposer l'hydrate par l'acide carbonique à la même température. Si nous reprenons cet hydrate de baryte, et que nous fassions passer à la même température un courant de gaz acide carbonique, nous allons chasser l'eau et reformer le carbonate; c'est un fait général. Cela tient ici à la pré-

SCD Lyon 1

dominance de l'eau sur le gaz, ou du gaz sur l'eau. En faisant passer un grand excès d'eau sur le carbonate, l'acide est mis en liberté, et réciproquement. Ensuite il y a affinité entre l'eau et la baryte, ainsi qu'entre la baryte et l'acide ; en sorte que, dans ce cas, on peut assimiler l'eau à un acide, la baryte ayant pour certaines bases une affinité analogue à celle qu'elle a pour les acides faibles. Il en résulte que quand nous mettons l'eau en contact avec le carbonate, son action est analogue à celle d'un acide. On voit donc qu'il devra y avoir d'abord partage de la baryte entre l'acide carbonique et l'eau, et que, si l'on continue de faire passer de l'eau, la décomposition sera complète.

Ainsi, quand les bases ont de l'affinité pour l'eau, celle-ci peut décomposer leurs sels sous l'influence de la chaleur, et celle-ci à son tour pourra être chassée aussi par les acides à l'aide de la chaleur. Ces expériences, qui paraissaient contradictoires, sont propres à montrer que les corps se partagent entre ceux avec lesquels ils peuvent

SCD Lyon 1

se combiner, pourvu que l'un de ceux-ci ne soit pas en excès.

Le carbonate de baryte peut se combiner avec une demi-proportion d'acide de plus, pour produire un sesquicarbonate, sur lequel je n'insiste pas, car il ne présente aucun intérêt.

Le carbonate de baryte est un poison; à la dose de plus d'un gramme, il peut faire périr un chien. On le trouve en Angleterre employé comme mort-aux-rats. Il n'a ni saveur ni odeur, ce qui fait que ces animaux le mangent sans défiance.

A côté du carbonate de baryte, on peut placer, comme faisant un même groupe, le *carbonate de strontiane;* ils ont un air de ressemblance. Je m'y arrêterai peu. Je pourrais substituer la strontiane à la baryte, et réciproquement, sans qu'on s'aperçût de la différence.

Sous l'influence de la chaleur, le carbonate de strontiane se décompose difficilement. L'action de l'eau sur ce sel est la même que sur le carbonate de baryte.

Sa composition est :

SCD Lyon 1

Un atome de strontiane.....	6,47285
Un atome d'acide carbonique.....	2,76440
Poids atomistique du sel.....	9,23725

On rencontre, mais rarement, ce sel dans quelques eaux minérales.

Nous passons maintenant à des carbonates d'un autre ordre, et qu'on peut considérer comme formant un groupe particulier : ceux de *potasse* et de *soude*. Les sels du groupe que nous venons d'examiner sont peu solubles, la potasse et la soude en forment qui le sont beaucoup plus. La potasse et la soude ont beaucoup de ressemblance à l'état caustique, ce qui fait que nous les considérons comme formant un même groupe. Dans les arts, ces carbonates peuvent être remplacés l'un par l'autre, excepté pour la fabrication du flint-glass.

La potasse peut se combiner en trois proportions avec l'acide carbonique.

Si nous prenons le *carbonate de potasse* anhydre, nous le trouverons formé de

SCD Lyon 1

Un atome de potasse.....	5,89916
Un atome d'acide carbonique.....	2,76440
Poids atomistique du sel.....	8,66356
Ce sel peut être obtenu cristallisé, et alors il contient deux proportions d'eau égales à.....	2,24959
Poids atomistique du sel cristallisé..	10,91315

Vous voyez comme, en Chimie, les atomes se compliquent en se réunissant. En combinant l'acide et la base, vous obtenez une molécule complexe, laquelle se combine avec deux proportions d'eau, pour former une nouvelle molécule plus complexe.

La cristallisation de ce sel n'est pas facile; on l'obtient cependant en prenant une dissolution concentrée, à 1,66 à chaud : après le refroidissement, on obtient de grandes lames rhomboïdales.

Les carbonates du premier groupe étant insolubles, n'ont pas de saveur sensible; mais ceux-ci, étant très solubles, ont une saveur

SCD Lyon 1

fortement alcaline, mais qui cependant n'est pas caustique.

L'eau a une grande affinité pour le carbonate de potasse; elle peut en dissoudre la moitié de son volume. Si l'on expose ce sel à la chaleur, il perd non-seulement son eau de dissolution, mais aussi celle de cristallisation. Il résiste ensuite à une chaleur rouge cerise; il faut le porter jusqu'à la chaleur blanche pour le fondre; on ne peut, à la plus haute température possible, lui faire perdre son acide carbonique. Si l'on fait passer un courant de vapeur sur du carbonate de potasse, l'acide est dégagé et l'on obtient un hydrate. Si ensuite on dirige sur cet hydrate un courant de gaz acide carbonique, on forme de nouveau le carbonate. Ce sel tombe promptement en déliquium, en sorte qu'on s'en sert pour dessécher l'air ou les gaz.

Les décompositions de ce sel sont analogues à celles que nous venons de voir pour les autres. Le charbon peut le décomposer, et

SCD Lyon 1

donner même le potassium pur à une haute température.

La potasse étant une base très puissante et très soluble, on pourrait croire qu'elle ne peut être déplacée par une autre base; mais on peut dire que ce qu'on nomme affinité est une chose qui ne peut être mesurée, et qui dépend des circonstances dans lesquelles les corps sont placés.

Ainsi nous voyons que la potasse conserve son acide carbonique à une haute température, que la chaux au contraire, à cette température, le perd entièrement: nous serions de suite portés à conclure que la potasse a plus d'affinité pour l'acide carbonique que n'en a la chaux. Si nous faisons varier les circonstances, nous obtiendrons des résultats qui nous porteront à une conclusion toute contraire: car si nous mettons en contact de la chaux et de la potasse avec de l'acide carbonique sous l'influence de l'eau, il se formera un précipité de carbonate de chaux; d'où nous tirerions la conséquence que la chaux

SCD Lyon 1

a plus d'affinité pour l'acide carbonique que n'en a la potasse. Mais si l'on fait attention qu'un acide en présence de deux bases se partage entre ces deux bases, on reconnaîtra facilement qu'il doit y avoir précipité, puisque le carbonate de chaux est insoluble dans l'eau : la décomposition de cette manière peut aller jusqu'à être complète. On se sert de ce procédé pour rendre la potasse caustique; quand on veut ensuite obtenir cette potasse parfaitement pure, on la traite par l'alcool.

Le carbonate de potasse s'obtient en brûlant les plantes qui croissent sur le bord de la mer, et lessivant ensuite les cendres; mais le carbonate ainsi obtenu n'est jamais pur, il contient du sulfate de potasse et du chlorure de potassium. La matière calcinée se nomme potasse du commerce, et prend le nom du pays où elle est fabriquée. On la purifie de la manière suivante dans les laboratoires.

Le carbonate de potasse est très soluble dans l'eau; celle-ci peut en prendre 1,6 de son

SCD Lyon 1

poids. En cet état, il a une grande affinité pour l'eau, et cette affinité est telle, que les autres sels ne peuvent rester en dissolution en présence de la potasse quand la dissolution est très concentrée : les autres sels sont donc précipités, et il suffit de décanter. C'est là un premier moyen, mais il est insuffisant; le meilleur est de transformer ce sel en bicarbonate, qui est moins soluble; il cristallisera parfaitement en abandonnant tous les sels étrangers qui demeurent en dissolution dans l'eau-mère; il suffit ensuite de laver ces cristaux à l'extérieur pour avoir le bicarbonate pur, qu'on pourra ensuite soumettre à la chaleur pour lui faire abandonner la moitié de son acide et le faire passer à l'état de carbonate.

Si l'on veut obtenir immédiatement le carbonate de potasse sans ces diverses opérations, on prend un sel qu'on nomme crème de tartre, qu'on obtient pur par cristallisation. En le calcinant seul, ou mieux en jetant dans une chaudière de fer rougi un mélange de deux parties

SCD Lyon 1

de crème de tartre et d'une partie de nitre, on obtient le carbonate de potasse pur. Dans le commerce, il est important de connaître la quantité d'alcali renfermée dans le carbonate de potasse, et l'on ne peut espérer de prospérer dans les arts qui en font usage, si l'on ne sait pas déterminer la quantité de potasse pure qui se trouve dans le sel, c'est-à-dire si l'on ne sait pas en déterminer le titre. On peut y parvenir en cherchant la quantité de potasse qu'une quantité donnée d'acide peut saturer. On a pour cela un acide destiné à cet usage, dont on connaît bien la puissance, et qu'on nomme alcalimétrique; nous indiquerons plus tard les moyens de faire l'expérience.

Le *bicarbonate de potasse* renferme un atome

de potasse.....	5,89917
Deux atomes d'acide carbonique...	5,52880
Et un atome d'eau.....	1,12479
Poids atomistique du sel.....	12,55276

Il se présente sous forme de beaux cristaux

SCD Lyon 1

rhomboïdaux, volumineux, mais peu réguliers. Ce sel s'obtient facilement, en saturant le carbonate de potasse simple d'acide carbonique : on fait l'opération dans un vase communiquant à plusieurs flacons. (Fig. 1re, pl. 1.) On met de la craie dans le vase avec de l'eau, on y verse de l'acide sulfurique : l'acide carbonique est mis en liberté ; il se dégage, traverse un premier flacon qui contient de l'eau pure, et dans laquelle il dépose les substances étrangères qu'il aurait pu retenir ; il se rend ensuite dans un second flacon contenant de la potasse, qu'il fait passer à l'état de bicarbonate. On peut placer à la suite d'autres flacons, et l'acide avance successivement de flacon en flacon à mesure qu'il a saturé les premiers. On peut aussi, si l'on veut, placer des bases différentes dans les divers flacons. Il y a des appareils ingénieux dont on n'a pas besoin de s'occuper, une fois qu'ils sont mis en train ; vous les avez vus dans l'autre partie du cours : tel est l'appareil de Woulf. Ce sel a une saveur faiblement alcaline ; il agit beaucoup moins fortement que le

SCD Lyon 1

carbonate simple sur les couleurs végétales. L'eau le dissout mal : 100 parties en prennent 25 à froid, c'est-à-dire à 10 ou 15°. La chaleur en dégage facilement l'acide carbonique. Il suffit de faire bouillir une dissolution de ce sel pour le ramener à l'état de sesquicarbonate ; si on le soumet à la même température pendant plus long-temps, on le réduit a l'état de carbonate simple.

Le sesquicarbonate est formé d'un de base, d'un et demi d'acide et de six proportions d'eau, d'après le docteur Thomson.

Je passe au *carbonate de soude ;* il est formé de

Un atome d'acide carbonique.....	2,76440
Un atome de soude.....	3,90897
Poids atomistique du sel.....	6,67337
Dans cet état, il est anhydre, mais il peut prendre 10 atomes d'eau.....	11,24790
Et le sel, à l'état d'hydrate, forme un total de.....	17,92127

On voit donc qu'il renferme à peu près deux tiers d'eau ; aussi cela explique les diverses for-

SCD Lyon 1

mes sous lesquelles il se présente cristallisé, suivant la quantité d'eau qu'il contient. L'eau le dissout assez bien; à froid, elle en prend la moitié de son poids.

Si l'on expose à la chaleur ce sel cristallisé, il subit la fusion aqueuse.

J'ai déjà dit qu'il ne faut pas croire qu'un sel effleuri soit anhydre : il contient plus ou moins d'eau, suivant l'état hygrométrique de l'air.

Quand le sel est fondu, si on le soumet à un courant de vapeur, il perd son acide carbonique, et réciproquement, si l'on fait passer sur un hydrate de soude un courant d'acide carbonique, on forme de nouveau le carbonate : nous nous sommes occupés de cet objet en commençant la leçon.

Parmi les corps simples, nous citerons le phosphore, qui décompose le carbonate de soude pour donner naissance à un phosphate et à du charbon.

Comme le phosphore se volatilise a 300° et

SCD Lyon 1

qu'il n'agit sur le carbonate de soude qu'à 400°, si on le mêlait simplement avec le sel, le phosphore se volatiliserait sans produire aucune action; il faudra, pour remédier à cet inconvénient, placer le phosphore au fond d'un tube, et le carbonate par-dessus, faire rougir la partie du tube où se trouve le sel, et chauffer ensuite le phosphore qui, réduit en vapeur, traverse la masse du sel et le décompose. On obtient pour résultat du charbon provenant de la décomposition de l'acide carbonique, et le phosphore s'empare de tout l'oxigène pour se convertir en acide phosphorique qui se combine avec la soude pour former un phosphate.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Décomposition du carbonate de soude. — Circonstances où il se trouve dans la nature. — Fabrication. — *Bi-carbonate de soude* — Ses caractères. — Moyen de l'obtenir. — *Sesquicarbonate de soude.* — *Carbonate d'ammoniaque.* — Sa composition, ses caractères. — Moyen de l'obtenir; ses caractères. — *Bi-carbonate d'ammoniaque.* — Ses caractères. — *Sesquicarbonate d'ammoniaque.* — Ses caractères. — Les carbonates d'ammoniaque sont produits par la nature. — *Carbonate de magnésie.* — Ses caractères; action de l'eau. — *Bi-carbonate de magnésie.* — Ses caractères. — *Sesquicarbonate de magnésie.* — Ses caractères. — *Carbonate de fer.* — Moyen de l'obtenir; ses caractères. — *Bi-carbonate de fer.* — Ses caractères. — *Carbonate de manganèse.* — Ses caractères; moyen de l'obtenir. — *Carbonate de cuivre, noir, vert, bleu.* — Moyens de les obtenir; leurs caractères. — *Carbonate de plomb.* — Moyen de l'obtenir; ses caractères. — *Carbonate de zinc.* — Formation et caractères du carbonate neutre. — Définition de la *cohésion* chimique. — Théorie des *doubles décompositions.*

Nous en sommes restés, dans la dernière séance, à l'examen de l'action du phosphore sur le carbonate de soude. Nous avons vu

SCD Lyon 1

qu'au moyen de la chaleur il décompose ce carbonate et donne naissance à du phosphate de soude et à du charbon. Ce charbon peut être séparé par des lavages. Le potassium peut aussi décomposer ce carbonate et mettre le charbon à nu.

Il faut ajouter une chose pour terminer l'histoire de ce sel : c'est que les bases qui agissent sur lui sont celles qui forment, avec l'acide carbonique, des combinaisons insolubles. Ainsi, quand on verse de l'eau de chaux, de baryte ou de strontiane sur le carbonate de soude, on lui enlève tout son acide carbonique et l'on obtient la soude caustique, qui peut ensuite se combiner avec les huiles pour former les savons.

Le carbonate de soude est très répandu dans la nature; on le trouve sous forme d'efflorescence. Là où il y a du sel marin et du carbonate de chaux, il n'est pas rare de voir des efflorescences qui recouvrent les murs et les terrains qui depuis quelque temps n'ont

SCD Lyon 1

pas été exposés à l'action de l'eau. On en trouve aussi en dissolution dans les eaux minérales; les eaux de Vichy en contiennent une quantité assez considérable. On en trouve aussi dans les eaux de certains lacs, particulièrement en Égypte. C'est ce sel, mêlé avec une proportion assez grande de sel marin, qu'on connaît sous le nom de natron, que l'on employait autrefois dans beaucoup d'arts. On extrait maintenant ce sel en Europe de diverses plantes marines, comme les *salicornia* et le *salsola soda*, qui renferment de l'acide oxalique combiné avec de la soude. Par l'action de la chaleur, cet oxalate est détruit et changé en carbonate de soude; comme la plante renferme en outre du sel marin et d'autres substances, on obtient une masse connue sous le nom de soude d'Alicante, de Malaga, etc., qui contient tous ces sels mêlés avec la matière charbonneuse de la plante.

On tirait autrefois la soude en assez grande quantité d'Espagne; maintenant on la fabrique

SCD Lyon 1

en grand, et on l'obtient en transformant le sel marin en sulfate de soude par l'acide sulfurique, et décomposant ce sulfate par le charbon et la craie qui produisent du sulfate de chaux et du carbonate de soude. On est ainsi parvenu à imiter parfaitement la soude d'Alicante.

La soude est susceptible de former un bi-carbonate, en prenant deux atomes d'acide carbonique pour un de base. On obtient ce bi-carbonate en faisant passer de l'acide carbonique sur la soude jusqu'à refus. Ce sel est alcalin, mais moins cependant que le carbonate. On peut l'obtenir cristallisé. Il n'est pas efflorescent à l'air. Il est moins soluble que le carbonate; car 100 parties d'eau, à la température ordinaire, n'en dissolvent que 10 parties. Ce sel se décompose à la chaleur; cependant il ne passe pas immédiatement à l'état de carbonate neutre, il devient d'abord sesquicarbonate, composé d'un atome et demi d'acide, et d'un de base.

SCD Lyon 1

Je puis essayer ce sel : il n'a pas une réaction très forte sur le papier de tournesol rougi; si je le fais chauffer, il va devenir, comme je viens de le dire, sesquicarbonate; mais si je continue l'ébullition, il va finir par passer à l'état de carbonate simple.

On pourrait l'obtenir en prenant une quantité de carbonate de soude renfermant deux proportions d'acide et y mêlant une proportion d'acide nitrique, par exemple; ou bien verser du même acide avec précaution dans le carbonate de soude jusqu'à ce qu'il commence à se produire une effervescence. Pour que l'expérience réussisse bien, il faut ajouter de l'eau au sel, et prendre un acide qui ne produise pas de précipité avec la base; en versant l'acide, il faut avoir soin d'agiter la liqueur : à l'instant où l'on atteint la saturation, chaque goutte d'acide produit une effervescence très vive. On a, dans ce cas, un mélange de bicarbonate et d'un autre sel; dans ce cas-ci, d'un nitrate.

SCD Lyon 1

Le sesquicarbonate se trouve, dans la nature, dans des circonstances assez remarquables. On l'a rencontré en Barbarie, dans la province de Surena; il est connu là sous le nom de sel *Trona;* il se présente sous la forme de cristaux durs prismatiques, accolés de manière à présenter des rayons divergens. On l'a trouvé aussi en Amérique, dans le lac *Nolia*, dans la province de *Maracaïbo*, où on le pêche tous les ans; on le trouve en masse considérable. Il est connu dans le pays sous le nom de *Urao*. Il a été analysé par divers chimistes: on a trouvé qu'il renferme une proportion et demie d'acide carbonique pour une proportion de base. On voit que ce sel mérite quelque attention, puisqu'il se trouve dans la nature. Si l'on veut le faire, il faut prendre du bi-carbonate de soude et le mêler avec une quantité égale de carbonate de soude, et faire dissoudre. Il cristallise difficilement.

L'ammoniaque se combine avec l'acide carbonique en trois proportions, pour former le

SCD Lyon 1

carbonate neutre, le bi-carbonate, et le sesqui-carbonate.

Le carbonate d'ammoniaque est formé de:

Un atome d'ammoniaque.	2,14475
Un atome d'acide carbonique. . . .	2,76440
Carbonate d'ammoniaque anhydre.	4,90915.

On peut obtenir ce sel directement en combinant deux volumes de gaz ammoniac avec un volume de gaz carbonique. Nous avons cité ce fait pour établir la théorie des combinaisons en volumes dans des rapports simples. Les gaz se condensent, il se produit un nuage très épais.

Il existe une autre combinaison de l'ammoniaque et de l'acide carbonique, mais qui se forme seulement dans des circonstances particulières.

La forme de cristallisation du carbonate d'ammoniaque n'est pas connue. Ce sel est très volatil, en sorte que, si on l'expose à l'air, il répand une odeur ammoniacale, l'acide carbonique ne

SCD Lyon 1

neutralisant qu'incomplètement l'ammoniaque.

Si l'on prend maintenant le carbonate d'ammoniaque neutre, ou de l'ammoniaque même, en dissolution dans l'eau, et que l'on y fasse passer un courant de gaz carbonique jusqu'à refus, on obtiendra le bi-carbonate, formé d'un équivalent d'ammoniaque, de deux équivalens d'acide carbonique, et d'un équivalent d'eau. On ne peut produire ce sel immédiatement par la combinaison des gaz à volumes égaux; il faut des circonstances particulières, c'est-à-dire qu'il faut y joindre un atome d'eau. En privant ce sel de son eau, on le détruit.

Le bi-carbonate cristallise en prisme à 6 pans; il est peu soluble. 100 parties d'eau en prennent 12,5 parties à une température ordinaire. Quand on l'expose à l'action de la chaleur, il se décompose comme tous les carbonates, en donnant de l'acide carbonique, et passe à l'état de sesquicarbonate, combinaison qui est même la plus ordinaire. Si on laisse à l'air le carbonate d'ammoniaque, l'ammoniaque se dégage,

SCD Lyon 1

il passe à l'état de sesquicarbonate, et peut même se transformer en carbonate. Ce sel n'est jamais pur dans le commerce; c'est un mélange de carbonate et de sesquicarbonate. Le carbonate est formé d'un équivalent d'ammoniaque, d'un d'acide et d'un d'eau. On le prépare par un moyen qui va vous paraître compliqué, car je n'en ai pas encore parlé; c'est par les doubles échanges. On fait un mélange de carbonate de chaux avec de l'hydrochlorate d'ammoniaque, à parties égales; on distille; il se fait un échange : l'acide carbonique du carbonate de chaux se porte sur l'ammoniaque, et l'acide hydrochlorique se porte sur la chaux, pour former du chlorure de calcium.

Le carbonate d'ammoniaque est remarquable, parce qu'il est un produit constant de la décomposition des matières animales par la chaleur.

La magnésie forme aussi avec l'acide carbonique des combinaisons variées; on en distingue trois.

Le carbonate neutre est formé d'un atome d'a-

SCD Lyon 1

cide carbonique.....	2,76440
Un atome de magnésie.....	2,58353
Atome du sel.....	5,34793.

Ce sel ne peut pas être formé immédiatement en mettant la magnésie en contact avec l'acide, il faut se servir de carbonate de magnésie récemment précipité, et le dissoudre dans l'eau chargée d'acide carbonique, pour en former un bicarbonate, qui ensuite se décompose même spontanément à l'air. Il retient 3 atomes d'eau: l'eau le décompose; elle prend de l'acide carbonique et une certaine quantité de magnésie pour former un bicarbonate; ce qui reste doit donc faire un sous-sel. Ce sel, qu'on ne prépare qu'en petite quantité, se trouve dans la nature; on en rencontre dans l'Indostan, formant des masses considérables; on en trouve aussi dans la Silésie.

Le bi-carbonate ne peut pas être obtenu cristallisé; on le prépare, comme je l'ai dit, en dissolvant du carbonate de magnésie dans de l'acide

SCD Lyon 1

carbonique. On ne peut faire cristalliser ce sel, il perd son acide carbonique, et revient à l'état de carbonate neutre, qui est insoluble.

Il y a une combinaison intermédiaire de la magnésie avec l'acide carbonique, qu'on peut appeler sesquicarbonate, et un autre composé connu sous le nom de magnésie blanche. Quand on verse dans une dissolution d'un sel de magnésie, d'un sulfate, par exemple, du carbonate de soude neutre, on a un précipité abondant; cependant il n'y a pas tout celui qui peut se former, car une quantité considérable demeure en dissolution. En effet, si l'on recueille ce précipité, on trouvera que ce n'est pas un carbonate neutre, et que, soumis à la chaleur, il abandonne de l'acide carbonique, c'est-à-dire que c'est un sesquicarbonate insoluble dans l'eau, mais décomposable par la chaleur.

Ainsi le bi-carbonate existe; car puisque la matière qui reste sur le filtre renferme plus de base, le liquide qui a passé doit contenir plus d'acide. Mais si l'on fait bouillir le tout avant de filtrer,

SCD Lyon 1

on ramène le sel à une composition constante, qui est la magnésie blanche.

On a trouvé que la magnésie blanche est composée comme il suit (je vais me servir seulement d'atomes, pour simplifier) : 3 atomes de carbonate de magnésie, 1 atome d'hydrate de magnésie, 3 atomes d'eau. L'analyse donne 4 atomes de magnésie, 3 atomes d'acide carbonique et 4 atomes d'eau. On pourrait dire que c'est un sous-sel qui, combiné avec l'eau, forme un hydrate ; mais, comme l'eau joue le rôle d'acide et qu'elle se combine avec les bases pour faire des hydrates, que toujours c'est en proportions parfaitement définies qu'elle se combine, on peut la considérer comme un véritable acide. Ainsi, on peut dire que la magnésie blanche est composée de 3 atomes de magnésie et 1 atome d'hydrate de magnésie, le tout combiné avec 3 atomes d'eau. Cette dernière manière de considérer l'eau dans son action sur les bases me paraît devoir être préférée.

Il me reste à faire remarquer que l'alumine,

SCD Lyon 1

base qui ne neutralise pas parfaitement les acides, ne forme pas de combinaison stable avec l'acide carbonique. Quand on précipite un sel d'alumine par un carbonate, l'acide carbonique se dégage, et il reste de l'alumine pure; mais les autres oxides de la première section de M. Thénard, comme la zircone, etc., forment des sels insolubles.

Passons maintenant aux métaux par lesquels l'acide carbonique est retenu avec plus de force. Le premier est le carbonate de fer, connu sous le nom de fer spathique; ce sel cristallise en rhomboèdres semblables à ceux de la chaux carbonatée.

Il est formé d'un atome d'acide carbonique.	2,76440
D'un atome de protoxide de fer.	4,39213
Équivalent du carbonate de fer neutre.	7,15653.

On peut faire ce carbonate de deux manières: la plus simple est de prendre de l'eau chargée d'acide carbonique, de la mettre en contact avec

SCD Lyon 1

du fer; il se produit du protoxide de fer qui se combine avec l'acide carbonique; mais l'on obtient mieux par les doubles décompositions. Je prends du carbonate neutre de soude, j'y verse du sulfate de fer, et j'ai un précipité considérable, qui se dissout facilement dans un excès d'acide carbonique ou dans un autre acide minéral. Je l'obtiens ici pulvérulent, mais la nature le présente cristallisé, sous forme de fer spathique, mais seulement quelquefois en petites lames.

Le carbonate de fer est remarquable par son existence dans les eaux minérales; celles qu'on nomme ferrugineuses doivent leurs propriétés à l'existence de ce sel tenu en dissolution par un excès d'acide carbonique; mais ces eaux ayant le contact de l'air, le fer qu'elles renferment passe à un état supérieur d'oxidation, l'acide carbonique se dégage, et le fer se précipite à l'état d'une espèce d'ocre. Ce carbonate de fer se décompose facilement par l'action de la chaleur. Je rappellerai que le fer forme deux oxides, le protoxide et le peroxide; celui-ci retient l'oxi-

SCD Lyon 1

gène avec beaucoup plus de force, on ne peut l'en séparer par la chaleur. En décomposant ce carbonate par la chaleur, le fer passe à un état supérieur d'oxidation, en sorte qu'après l'avoir desséché, on obtient un mélange de gaz carbonique et de gaz oxide de carbone. C'est donc là leur caractère particulier.

Le fer passe ici à un état intermédiaire entre le peroxide et le protoxide, c'est-à-dire qu'il renferme deux atomes de peroxide et un atome de protoxide. On ne connaît pas de carbonate de peroxide de fer; cependant ce peroxide peut former un carbonate double que l'on obtient au moyen du bi-carbonate de potasse et du peroxide de fer. Ce sel est stable et ne se décompose que par l'action de la chaleur.

Le manganèse forme une combinaison que nous désignerons sous le nom de neutre, renfermant.

Un atome d'oxide de manganèse.	4,55787
Un atome d'acide carbonique. . .	2,76440
Atome du sel.	7,32227.

SCD Lyon 1

On l'obtient, dans les laboratoires, en versant un carbonate dans un sel de manganèse.

La nature nous présente ce sel cristallisé sous forme de rhomboèdre.

Nous n'avons pas d'autre carbonate de manganèse, quoiqu'il y ait un grand nombre d'oxides.

Le cuivre forme avec l'acide carbonique plusieurs combinaisons sur lesquelles même on n'est pas parfaitement d'accord; on en cite trois : un carbonate noir, un vert et un bleu, connu sous le nom d'azur de cuivre, ou de cendre bleue. Nous allons examiner successivement ces divers sels.

Nous ne pouvons pas faire immédiatement un carbonate de cuivre neutre; mais en supposant qu'il existât, il serait formé d'un atome d'oxide de cuivre..... 4,95695

Et d'un atome d'acide carbonique. 2,76440

Poids atomistique du sel..... 7,72135.

Les carbonates que nous obtenons sont des sous-sels. Le premier serait un carbonate noir

SCD Lyon 1

que MM. Colin et Taillefert ont fait connaître. En l'examinant, j'ai trouvé qu'il renferme bien peu d'acide carbonique; je n'en conclurai pas qu'il n'existe pas, mais je citerai quelques observations que j'ai faites à ce sujet.

On a indiqué ce sel comme formé d'un atome d'acide et de deux atomes d'oxide ; ce serait un sel anhydre. On l'obtient en faisant bouillir le carbonate vert ou bleu avec l'eau. Je ne sais quelles précautions particulières ont employées MM. Colin et Taillefert, pour le préparer, mais je n'ai pu l'obtenir; et, comme on le verra tout à l'heure, j'ai trouvé que le carbonate vert ou bleu est entièrement décomposé par une assez longue ébullition avec l'eau, et qu'il ne reste que du deutoxide de cuivre.

Vient ensuite le carbonate vert, qu'on nomme aussi malachite. On le trouve dans la nature, avec une nuance d'un beau vert inégal ; on peut obtenir ce sel par précipitation. En versant dans une dissolution d'un sel de cuivre un carbonate neutre, il se forme un précipité, et il semble

SCD Lyon 1

que rien ne se dégage : on pourrait conclure qu'il s'est formé un carbonate neutre de cuivre; mais en prêtant l'oreille, on entend l'acide carbonique qui s'échappe. Si on l'expose à l'air, l'acide carbonique se dégage, et il ne reste que le précipité. Ce sel est composé de la même manière que carbonate noir, mais il contient, de plus, deux proportions d'eau. Ce sel devient noir en perdant son eau.

Il se présente dans la préparation de ce sel des phénomènes intéressans. Si l'on verse du carbonate de soude dans un excès de dissolution de sulfate de cuivre, on obtient par double décomposition un carbonate de cuivre vert que l'on peut faire bouillir pendant dix heures avec la liqueur, sans qu'il se décompose; il prend seulement une teinte plus verte.

Si l'on fait la même expérience en employant un excès de carbonate de soude, il suffit d'élever la température jusqu'à l'ébullition, pour que le carbonate passe du vert au noir, et au bout de très peu de temps ce sel est entièrement décomposé.

SCD Lyon 1

Les carbonates de cuivre ne sont pas les seuls sels qui éprouvent ce genre de décomposition : le sulfate de cuivre passe à l'état de sous-sel, et l'acétate noircit très promptement et finit par donner de l'oxide de cuivre.

Le carbonate bleu se fait en Angleterre, par n moyen qui est tenu secret; on le nomme cendre bleue. Ce sel ne peut être produit immédiatement dans les laboratoires. L'analyse qu'on en a faite a donné le résultat suivant : trois atomes d'oxide de cuivre, deux atomes d'acide carbonique et un atome d'eau.

Nous pouvons, comme vous voyez, concevoir que cette combinaison soit formée d'un sous-sel dans lequel il y aurait trois atomes d'oxide de cuivre contre deux atomes d'acide carbonique, et qui serait combinée avec un atome d'eau. Mais si l'on remarque que l'eau joue le rôle d'un acide, qu'elle se combine même réellement avec les bases, en la regardant comme se partageant l'oxide avec l'acide carbonique, nous aurons justement le nombre d'atomes né-

SCD Lyon 1

cessaires pour former le sel neutre, puisque alors ce sera trois atomes d'acide contre trois atomes de base.

Les cendres bleues peuvent donc être considérées comme un sous-sel hydraté ou comme un sel double, formé par deux atomes de carbonate de cuivre neutre et un atome d'hydrate de cuivre. Nous donnerons la préférence à cette dernière manière, car on ne peut s'empêcher de reconnaître que l'eau joue le rôle d'acide.

Le plomb ne forme qu'une combinaison connue avec l'acide carbonique, c'est le carbonate neutre. (J'emprunte le poids des atomes de M. Berzelius, qui les a donnés exactement.) Il est formé d'un atome d'oxide de plomb... 13,94498
Un atome d'acide carbonique..... 2,76440
Poids de l'atome du sel..... 16,70938.

Ce sel se présente en poudre blanche très pesante, qu'on nomme céruse ou blanc de plomb. On peut l'obtenir par double décomposition.

La nature nous l'offre cristallisé, sous forme

SCD Lyon 1

d'un octaèdre à base rectangulaire. Il se décompose par la chaleur; on emploie même ce moyen pour faire la belle mine orange ou le minium. On opère à une température d'environ 400°; alors l'acide carbonique se dégage et l'oxigène prend sa place, c'est-à-dire que le protoxide de plomb provenant de la décomposition du carbonate, passe à un état supérieur d'oxidation.

Le zinc se combine aussi avec l'acide carbonique et donne deux carbonates. D'abord le carbonate neutre qu'on ne fait pas directement, mais qu'on trouve dans la nature; il est formé d'un atome d'oxide de zinc (en retranchant le nombre 1 de l'oxigène, vous aurez le poids du métal lui-même), pesant..... 5,03226

Un atome d'acide carbonique..... 2,76440

Poids de l'atome du sel..... 7,79666.

Il se présente cristallisé en rhomboèdre obtus; on le trouve aussi combiné avec un atome d'eau.

Le carbonate artificiel, qu'on fait par précipi-

SCD Lyon 1

tation, est blanc, mais il n'est pas parfaitement neutre, et, d'après l'analyse de M. Berzelius, il est formé de trois atomes d'acide, quatre d'oxide et trois d'eau ; mais il est plus simple de supposer que nous avons trois atomes d'oxide avec trois atomes d'acide, et un atome d'eau avec un atome d'oxide, le tout combiné avec deux atomes d'eau : on peut choisir entre ces deux explications.

Parmi les carbonates, il y en a plusieurs qui peuvent se réunir entre eux et former ce qu'on nomme des sels doubles. On entend par sel double la réunion de deux sels au même état de neutralité pouvant donner des cristaux renfermant les élémens des deux sels.

Les sels, en se mêlant, se combinent dans les rapports atomiques; ainsi c'est un atome d'un carbonate avec un atome d'un autre carbonate, par exemple, qui entrent en combinaison.

Parmi les carbonates, il y en a deux, celui de magnésie et de chaux, tous deux insolubles dans l'eau, qui peuvent se réunir et que la nature présente en masse considérable. Ce sel composé

SCD Lyon 1

prend le nom de dolomie, de Dolomieu qui l'a découvert; on le trouve en cristaux petits, durs, présentant tous les caractères des carbonates, et formé d'un atome de chaux et un de magnésie, et par conséquent deux d'acide carbonique.

Il existe aussi des mélanges qu'on pourrait appeler des combinaisons en proportions variables du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie; mais on verra que les molécules des corps peuvent se substituer les unes aux autres sans que pour cela la loi des proportions définies soit changée. Nous nous occuperons de cet objet en traitant de l'isomorphisme.

Il existe encore d'autres carbonates doubles. Le carbonate de soude cristallisé peut se combiner avec le carbonate de chaux d'atome à atome : ce sel composé est insoluble dans l'eau, et il renferme une molécule et demie de ce liquide. Nous ne parlerons pas des autres. Je vais finir en vous parlant des décompositions doubles. J'en ai cité quelques exemples : nous allons généraliser.

Il est à remarquer que la solubilité des corps

SCD Lyon 1

simples ou composés a une grande influence sur ce qu'on appelle les affinités. J'ai dit qu'on ne peut pas les mesurer, parce qu'elles varient suivant les circonstances. Ainsi, relativement à la potasse et à la chaux par rapport à l'acide carbonique, nous avons dit qu'on peut conclure que la potasse a plus d'affinité que la soude pour cet acide, quand on les expose toutes deux à la chaleur; tandis que si l'on opère par les dissolutions, on est porté à une conclusion toute contraire. Pour parler de l'affinité d'une manière générale, il faudrait que les résultats fussent constans.

On peut dire que toutes les fois qu'il peut se former dans une dissolution un composé insoluble dans ce liquide même, ce composé se produira. Ainsi, nous mêlons de la chaux et de la stontiane, qui sont solubles, avec de l'acide carbonique; elles peuvent former, avec cet acide, des sels insolubles; ces sels se formeront. Ici on peut faire intervenir la force de cohésion; mais cette cohésion ne doit pas être assimilée à celle dont nous avons parlé

SCD Lyon 1

en Physique, et qui se mesure par des poids. La force de cohésion, en Chimie, est ce qu'on peut appeler, à proprement parler, l'insolubilité dans les liquides. La résine, par exemple, a une grande force de cohésion par rapport à l'eau, car elle y est complètement insoluble; c'est qu'il n'y a aucune affinité entre ces deux corps. Si nous plaçons cette résine dans l'alcool, elle s'y dissoudra très bien : donc la force de cohésion serait détruite. La force de cohésion, en Chimie, sera donc le rapport du liquide au solide; en sorte que quand un corps est insoluble dans un liquide, on dit qu'il a une certaine force de cohésion. Nous pourrons encore définir la cohésion, la résistance à la dissolution.

Revenons aux sels doubles, et prenons des exemples. Ce seront, je suppose, des carbonates de chaux, de magnésie, de stontiane qui sont insolubles; je prends deux sels solubles, du carbonate de soude et du nitrate de chaux; je les mêle. On conçoit que l'acide nitrique pourrait se combiner avec la soude, l'acide

SCD Lyon 1

carbonique avec la chaux; alors nous aurions deux nouveux sels, du carbonate de chaux et du nitrate de soude. L'un de ces sels est insoluble, tandis que les deux sels employés étaient solubles; le sel insoluble se forme. Voici à cet égard la loi que M. Berthollet a découverte.

Toutes les fois qu'on mêle deux sels ayant une certaine solubilité dans le liquide, s'il peut se former, par double échange, deux sels dont l'un soit moins soluble que ceux que l'on a employés, la double décomposition aura lieu. Dans l'expérience que nous venons de faire, il y en a un moins soluble; ainsi la double décomposition se produira; ainsi, toutes les fois qu'on connaîtra la solubilité des sels employés et des sels qui peuvent se former, on pourra prédire ce qui arrivera.

Cependant, pour que le précipité se forme, il faut qu'il n'y ait pas assez d'eau pour tenir le sel en dissolution.

Quand on a mélangé ainsi deux sels, il

SCD Lyon 1

faut concevoir (je demande que vous adoptiez le fait de confiance), il faut concevoir un simple mélange, puisque nous avons des équivalens. Si c'est du sulfate de soude et du nitrate de chaux que nous avons employés, il est indifférent que l'acide sulfurique soit mêlé avec la chaux ou avec la soude, et, je le répète, cela se passe comme si c'était un simple mélange. Dans ce cas, les molécules de chacun des acides se combineront indifféremment avec l'une et l'autre base: il se formera donc du sulfate de chaux qui pourra d'abord demeurer en dissolution; mais si la quantité augmente, il sera précipité.

Ainsi nous voilà parvenus à un fait; c'est que l'insolubilité détermine les échanges et les précipités.

Nous reconnaissons donc que toutes les fois qu'on mêlera deux sels, et qu'il pourra se former un sel moins soluble que ceux que l'on emploie, il y aura double décomposition. Pour expliquer cet effet, nous admettons que lorsque

SCD Lyon 1

deux sels sont mélangés, il est complètement indifférent pour les acides et les bases de se combiner en tel ou tel ordre, mais que si l'un des oxides peut former un sel insoluble, il se fera un précipité.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Phosphates. — Leurs caractères. — Phosphate de soude. — Bi-phosphate. — Phosphate de potasse. — Bi-phosphate. — Phosphate de baryte. — Bi-phosphates et phosphates basiques. — Phosphate de strontiane. — Phosphate de chaux. — Il se forme des phosphates de chaux en proportion non définies. — Bi-phosphates et phosphates basiques. — Phosphate des os. — Préparation du phosphore; sa purification. — Phosphate d'ammoniaque. — Bi-phosphate. — Phosphate d'ammoniaque et de soude. — Phosphate de magnésie. — Phosphate d'ammoniaque et de magnésie. — Le même sel basique.

Dans cette séance, nous nous occuperons de l'histoire du phosphore.

Nous considérerons les phosphates neutres comme formés par un atome de base et un atome d'acide phosphorique. Nous prendrons pour

SCD Lyon 1

équivalent de l'acide phosphorique le nombre 4,46155, dans lequel il y a $2\frac{1}{2}$ d'oxigène. On avait admis que l'acide phosphorique pouvait être considéré comme contenant 2 atomes de radical ou de phosphore; mais nous devons rester fidèles à la théorie des équivalens, et regarder comme poids de l'atome d'acide la quantité qui neutralise un atome de base : on trouve que c'est $3\frac{1}{2}$, c'est-à-dire 1 de phosphore et $2\frac{1}{2}$ d'oxigène.

L'atome de phosphore est égal à...	1,96155
Les $2\frac{1}{2}$ atomes d'oxigène.....	2,5
Poids de l'atome d'acide phosphor..	4,46155.

L'acide phosphorique se combine avec les bases en proportions très variées, mais nous devons nous attacher aux plus importantes. Nous verrons qu'il existe des sels neutres, des sels basiques et des sels acides : voilà les trois genres; mais il y a dans chacun d'eux des sels qui sont plus ou moins acides ou basiques.

Nous devons nous occuper d'abord des caractères des phosphates neutres : ces caractères se-

SCD Lyon 1

ront en général les mêmes pour les phosphates basiques et acides; car ici l'objet principal est de déterminer les caractères de l'acide qui se trouve dans les phosphates.

Un premier caractère des phosphates consiste en ce que, si l'on verse dessus de l'acide sulfurique, il ne se dégage aucun gaz, ce qui distingue les phosphates de tous les sels qui renferment des acides gazeux ou pouvant prendre la forme de vapeurs; et, sous ce rapport, on ne peut les confondre qu'avec les arseniates, les borates et les sulfates. Or, nous verrons que les sulfates se distinguent aisément; nous avons appris à reconnaître les borates; les arseniates sont aussi faciles à distinguer.

Nous verrons, en second lieu, que quand on mêle un phosphate avec de l'acide borique en quantité convenable et du charbon, et qu'on expose à une haute température, il se produit du phosphore. L'acide borique est excessivement faible à la température ordinaire, et peu soluble; mais à la température du rouge blanc, l'acide

SCD Lyon 1

phosphorique se volatilise, tandis que l'acide borique reste fixe. A une température basse, l'acide borique, à raison de son poids atomistique, pourrait prendre une certaine quantité de la base combinée avec l'acide phosphorique, suivant la loi que nous avons fait connaître : à une température élevée, la base se partage également ; dès lors il y a une portion d'acide phosphorique qui deviendra libre et pourrait se volatiliser ; mais le charbon agit sur cet acide, lui enlève son oxigène et produit du phosphore. Ainsi nous admettrons qu'un phosphate mêlé avec de l'acide borique, à une haute température, donne du phosphore.

En Minéralogie, on se sert de l'acide borique pour reconnaître la présence de l'acide phosphorique dans les corps. On obtient, à une haute température, un bouton vitreux ; ce bouton, traité ensuite par le charbon, donne du phosphore.

Quand les phosphates sont solubles et qu'on y verse de l'eau de chaux, on obtient un préci-

SCD Lyon 1

pité gélatineux, sans forme cristalline, qui ressemble à de l'alumine en gelée, que vous connaissez déjà ; mais ce caractère n'est bon que pour les phosphates solubles.

Il existe un *phosphate de plomb* neutre ; il est insoluble dans l'eau, mais se dissout bien dans les acides. Si on le fond au chalumeau, on obtient une matière limpide qui, au moment où elle refroidit, présente, en se solidifiant, la forme d'un polyèdre : le corps, à ce moment, devient incandescent. C'est un phénomène que présente aussi la zircone, etc.

Voici comment ce caractère peut être généralisé. Si l'on a un phosphate soluble, on y verse un sel de plomb soluble, et si le phosphate est insoluble, on y verse le sel de plomb et un excès d'acide, comme d'acide nitrique, par exemple ; on peut ensuite traiter le résidu comme dans l'expérience précédente.

Les phosphates ont aussi la propriété d'être décomposés par le potassium ; dans ce cas, il se forme du phosphure de potassium, qu'on recon-

SCD Lyon 1

naît à ce qu'en le jetant dans l'eau, il produit du gaz hydrogène phosphoré, qu'on peut enflammer. On peut même, par ce moyen, reconnaître de très petites quantités de phosphates.

Tous les phosphates sont décomposés par l'acétate de plomb; c'est une suite de la loi des doubles décompositions. Pour les phosphates insolubles, on peut donner lieu à la même décomposition en y ajoutant un peu d'acide nitrique: l'action se produit promptement.

Parmi les phosphates neutres, il n'y a que ceux de soude, d'ammoniaque et de potasse qui soient solubles, les autres le deviennent dans un excès de leur propre acide ou d'acide nitrique.

Quant aux rapports des quantités de bases et d'acides, ils sont variables.

Le premier phosphate dont nous allons nous occuper est celui de *soude*, que l'on obtient immédiatement en saturant de l'acide phosphorique par le moyen de la soude. On peut et l'on doit même laisser une réaction alcaline. Quand ce sel sera saturé, on obtiendra des cristaux

SCD Lyon 1

qui sont des prismes rhomboïdaux obliques.

Ce sel est formé de 1 atome d'acide phosphorique.	4,46155
1 atome de soude.	3,90897
Atome du sel anhydre.	8,37052
Cristallisé, il prend 12 atomes d'eau.	13,49755
	21,86807.

La saveur de ce sel est fraîche, salée, sans amertume. En général, les sels qui contiennent une aussi grande quantité d'eau ont une saveur fraîche; car l'eau y est solidifiée, à l'état de glace, et elle se fond sur la langue.

Ce sel est employé en Médecine, comme purgatif; on le prend à la dose de 30 à 60 grammes. Il est soluble; mais on n'a pas bien déterminé sa solubilité pour diverses températures, et en général on connaît mal la solubilité des sels. A raison de la grande quantité d'eau qu'il renferme, il éprouve d'abord la fusion aqueuse, puis l'eau

SCD Lyon 1

s'échappe, et l'on a la fusion ignée. Ainsi ce sel éprouve deux sortes de fusion.

Exposé à l'air, il s'effleurit; on ne peut même le conserver long-temps sans qu'il devienne opaque, mais il n'est jamais complètement anhydre; il ne le devient que par la chaleur, à une température élevée. Si l'on fait l'analyse du phosphate de soude à diverses époques de l'année, on trouve qu'il renferme, tantôt plus, tantôt moins d'eau, suivant l'état hygrométrique de l'air.

Ce sel a une réaction assez fortement alcaline, de sorte que voilà un sel anhydre qui a une réaction alcaline, quoique la quantité d'alcali en excès ne soit pas déterminée. Nous verrons beaucoup d'autres sels qui ont au contraire une réaction acide, comme le sulfate de fer, de cuivre, de nickel.

Si l'on prend une dissolution de ce sel, tout-à-fait neutre, et qu'on la fasse cristalliser, on remarque que, quand la cristallisation s'est opérée, le liquide surnageant sera acide, et dans ce cas l'excès de base se trouvera dans les

SCD Lyon 1

cristaux ; c'est le contraire pour d'autres sels.

Le phosphate de soude est important, parce qu'il se rencontre dans l'économie animale. On le trouve particulièrement dans l'urine.

Il existe un phosphate de soude renfermant 2 atomes d'acide et 1 de base, et 4 atomes d'eau. Il cristallise de diverses manières ; il peut former des prismes rhomboïdaux obliques, mais différens de ceux dont j'ai parlé.

La *potasse* se combine de même très bien avec l'acide phosphorique. Le sel neutre est formé de 1 atome d'acide et 1 atome de base. Ce sel neutre ne peut cristalliser, tandis que celui qui renferme une double proportion d'acide cristallise très bien en prismes quadrangulaires, terminés par des pyramides à quatre faces ; il contient, dans ce cas, 2 atomes d'eau.

La potasse forme aussi des sels basiques dont je ne parle pas.

Je passe aux *phosphates de baryte*. Il y en a au moins cinq ; ce sont le phosphate neutre et les phosphates avec excès de base ou d'acide.

SCD Lyon 1

Le *phosphate neutre de baryte* est formé d'un atome d'acide et un atome de base. On l'obtient facilement par double décomposition. Ce phosphate est insoluble dans l'eau. Si donc je prends un sel soluble, comme le chlorure de barium, et que je le mêle avec un phosphate soluble, comme le phosphate de soude, il se produira un précipité abondant; c'est le phosphate neutre de baryte, qui est insoluble dans l'eau; mais si j'y ajoute une goutte d'acide nitrique, le précipité va disparaître, pourvu que le sel soit pur.

Ce phosphate de baryte neutre peut prendre une nouvelle quantité d'acide; alors il peut cristalliser. Il contient deux proportions d'acide et deux d'eau. Ce sel ne peut être mêlé avec une grande quantité d'eau sans se décomposer : l'eau s'empare de l'excès d'acide et ramène ce phosphate à l'état neutre. Ce sel, exposé à la chaleur, se boursouffle; il peut se fondre à une haute température. En général, et c'est ici un trait de l'histoire des phosphates, quand le sel est neutre, si l'on y met un excès d'acide, il devient très fu-

SCD Lyon 1

sible; en sorte que, plus un phosphate renferme d'acide, plus il est facile à fondre. Ainsi, le bi-phosphate est plus fusible que le sel neutre, et celui-ci que le sous-sel.

Indépendamment de ces deux sels, il existe un sur-sel, formé de quatre atomes d'acide et trois de base; on pourrait l'exprimer en disant qu'on a quatre parties d'acide phosphorique et trois de base, qu'on peut écrire $\frac{4}{3}$ phosphate de chaux. On obtient ce sel par une différence bien légère dans la proportion; car il suffit de verser dans la dissolution du bi-phosphate de baryte, de l'alcool, pour obtenir sa séparation; et il est probable que si l'on faisait varier l'intensité du dissolvant, la décomposition varierait aussi.

Il y a aussi un sesquiphosphate de baryte, formé d'un atome d'acide et 1 $\frac{1}{2}$ de base, et un autre $\frac{4}{5}$ de baryte, qui contient quatre atomes d'acide phosphorique et cinq de base. Ce sel s'obtient facilement en traitant un phosphate avec excès d'acide, par l'ammoniaque qui s'empare d'une portion d'acide.

SCD Lyon 1

La strontiane forme des sels analogues, mais qui n'ont pas été examinés avec le même soin. Je me borne à dire que le phosphate neutre est formé de

1 atome d'acide phosphorique, égal à.	4,46155
1 atome de strontiane.	6,47285
	10,93440.

Il peut aussi former un bi-sel qui ne mérite pas d'attention.

Passons au *phosphate de chaux*.

Nous voilà parvenus à des sels qui sont d'un grand intérêt. Nous avons au moins cinq phosphates de chaux bien distincts; mais je pense qu'on peut aussi obtenir des phosphates différens qui ne seraient pas composés dans des rapports simples. On avait long-temps rejeté cette idée, parce que l'on avait vu tous les sels suivre la loi des proportions définies. Cependant il y a des cas où l'on reconnaît une combinaison, sans que cependant les corps soient réunis en proportions qu'on puisse appeler définies; en sorte qu'il est

SCD Lyon 1

probable qu'il existe des phosphates de chaux qui ne sont pas dans des proportions définies. Les variations de température, les diverses quantités d'eau, peuvent faire varier leur composition; et ce fait n'est pas particulier aux phosphates, on le retrouve encore dans un grand nombre de combinaisons.

Il n'est pas en opposition avec la loi si importante et si bien établie, des proportions définies.

On peut obtenir facilement ce sel en versant du phosphate de soude dans un sel de chaux, en remarquant toutefois qu'il n'est pas indifférent de verser au hasard l'un des sels dans l'autre. Je prends du chlorure de calcium et du phosphate de soude en excès: je verse le phosphate de soude dans le chlorure; il se forme un précipité blanc qui est le phosphate de chaux neutre, composé d'un atome d'acide, d'un de base et deux d'eau. En le recueillant sur un filtre, le lavant et le desséchant, on peut reconnaître qu'il est formé de petits cristaux qui se réunissent par l'extrémité en diver-

SCD Lyon 1

geant. Si j'avais versé le chlorure de calcium dans le phosphate, j'aurais obtenu un précipité différent du premier : j'ai d'abord eu un sel neutre, ici j'aurais eu un sel basique qui est le phosphate $\frac{3}{4}$ ou phosphate des os. Ce sel exposé à la chaleur, perd son eau. En général, l'eau, dans ces sels, ne résiste pas à la chaleur rouge; à la chaleur de la lampe, on peut chasser toute l'eau qu'il contient : si on le porte à une haute température, il se fritte et prend un aspect laiteux comme la porcelaine.

Après le phosphate neutre vient le bi-phosphate de chaux. On l'obtient en prenant le phosphate neutre et le saturant par l'acide phosphorique, et par évaporation spontanée, il cristallise en paillettes nacrées. On le nomme aussi phosphate *acide*. Sa saveur, en raison de l'excès d'acide, est aigre; il est très soluble dans l'eau, et cristallise difficilement. Exposé à l'action de la chaleur, il entre en fusion, et perd son eau. L'acide phosphorique seul est volatil à une haute température; mais combiné avec une

SCD Lyon 1

base, il acquiert une telle fixité, qu'on ne peut le volatiliser; le sel se fond, et par le refroidissement il prend l'apparence d'un beau verre inaltérable à l'air, quoiqu'il renferme beaucoup d'acide. On emploie ce sel vitrifié pour préparer le phosphore, opération dont nous allons parler.

Si l'on verse dans ce phosphate acide un alcali, on enlève un excès d'acide, et il reste un sel neutre ou basique, suivant la quantité d'alcali qu'on emploie.

On obtient encore un sel acide $\frac{3}{2}$ phosphate de chaux en prenant ce même sel acide et y versant de l'alcool : l'alcool enlève une portion d'acide. Ce sel, qui serait stable dans l'alcool, se décompose dans l'eau; celle-ci enlève l'excès d'acide et ramène le sel à l'état neutre. On peut encore obtenir ce même sel en versant sur le phosphate de chaux neutre de l'acide phosphorique étendu d'eau; alors il se forme une masse gélatineuse qui ne se dissout pas en totalité : l'eau enlève l'excès d'acide, et ce

SCD Lyon 1

qui reste est le sel dont nous venons de parler.

Nous passons aux *phosphates de chaux basiques*. Le premier est le phosphate des os : c'est un nom qu'il est bon de lui conserver, car il rappelle son origine. On peut aussi désigner ce sel $\frac{3}{4}$ phosphate de chaux. Il faudrait qu'on pût indiquer ces corps par des noms simples, c'est aussi ce qu'on fera sans doute quelque jour.

On obtient ce phosphate des os de plusieurs manières : la plus simple est de verser de l'ammoniaque dans du phosphate de chaux en dissolution dans un acide ou dans du bi-phosphate de chaux ; on obtient un précipité (il faut avoir le soin de mettre un excès d'ammoniaque) formé de trois atomes d'acide et quatre atomes de chaux.

On peut l'obtenir aussi en versant par petites parties le chlorure de calcium dans le phosphate de soude : le précipité est gélatineux comme l'alumine et se lave difficilement.

On sait maintenant que ce sel est précisé-

SCD Lyon 1

ment le même que celui que l'on retire des os. Quand on a calciné les os pour détruire la matière animale qui en forme une grande partie, on obtient une masse qui a conservé la forme des os, et qui contient du phosphate et du carbonate de chaux. On peut traiter ces os par l'acide nitrique ou l'acide hydrochlorique, et pour un poids donné d'os, on aura une certaine quantité d'acide carbonique; on mélange cette matière avec un poids égal d'eau, et l'on décompose par l'ammoniaque en excès. L'ammoniaque ne précipite jamais la chaux de ses dissolutions, et si l'on examine la chaux qui reste dans la liqueur, on trouve qu'elle est en même quantité que l'acide carbonique que l'on a obtenu.

Nous avons un autre phosphate de chaux que l'on peut appeler sesquibasique; c'est le phosphate de chaux $\frac{2}{3}$, c'est-à-dire qu'il renferme deux atomes d'acide phosphorique et trois de chaux. On le désigne par le nom de Chrysolite ou Apathite. On l'a trouvé dans la nature; il

SCD Lyon 1

est remarquable par ses belles formes; ce sont des prismes simples ou modifiés par des facettes sur les arêtes de la base, ou terminés par des pyramides.

Tels sont les principaux phosphates qu'on a déterminés. Je remarque qu'il peut y en avoir un plus grand nombre; car, ainsi que je l'ai fait observer précédemment, quelques différences dans la manière de traiter ces sels par les réactifs suffisent pour changer les proportions de leurs principes.

J'ai déjà remarqué que les phosphates sont d'autant moins fusibles, qu'ils contiennent plus de base.

Tous les phosphates de chaux sont décomposés par l'acide sulfurique, qui donne naissance à un sulfate en mettant l'acide phosphorique en liberté. Les phosphates sont entièrement décomposés de cette manière; on pensait autrefois qu'ils n'étaient ramenés qu'à l'état de bi-phosphates, mais cette erreur venait de ce qu'on opérait avec une grande quantité d'eau qui tenait le sel en

SCD Lyon 1

dissolution. Si l'on évapore, on trouvera de l'acide phosphorique sensiblement pur; il est seulement nécessaire de calculer la quantité d'acide et le degré de concentration. On parvient encore à séparer les phosphates, surtout pour les analyses, en diminuant l'action dissolvante de l'eau par une addition d'alcool. L'eau prend $\frac{1}{400}$ de phosphate de chaux; elle en prend davantage quand elle contient de l'acide; mais si l'on y verse de l'alcool, le phosphate de chaux ne pourra plus s'y dissoudre.

L'acide sulfurique donne des résultats inexacts, attendu qu'il faut laver, ce qui cause toujours quelque perte. M. Berzelius s'est servi de l'alcool, comme je l'ai indiqué.

Je passe à la préparation du phosphore; elle est fort simple. L'acide phosphorique, traité à chaud avec du charbon, donne du phosphore; mais si l'on se bornait à mêler l'acide phosphorique pur avec le charbon, il n'y aurait pas de décomposition sensible, parce que la température à laquelle le charbon agit sur l'acide phos-

SCD Lyon 1

phorique est plus élevée que celle à laquelle l'acide lui-même se volatilise; par conséquent, si l'on fait ce simple mélange et qu'on chauffe, tout l'acide phosphorique sera volatilisé sans avoir éprouvé aucune action de la part du charbon. Mais si l'on fait passer l'acide phosphorique en vapeur sur des charbons rouges, la décomposition aura lieu.

Pour la fabrication du phosphore, on ne se sert pas d'acide phosphorique pur, mais du phosphate acide de chaux. Ainsi nous ne devons pas considérer l'acide phosphorique comme pur, mais bien comme combiné avec une certaine quantité de base qui lui donne de la fusibilité. Or, on se sert d'acide phosphorique provenant du phosphate du chaux, dont il retient toujours une certaine quantité.

Voici comment on prépare ce phosphate acide de chaux : on prend des os brûlés, on les pulvérise, on les mêle avec environ les $\frac{5}{6}$ de leur poids d'acide sulfurique concentré que l'on étend d'environ quatre parties d'eau; mais comme il est

SCD Lyon 1

important de profiter de la chaleur produite par le mélange de l'eau avec l'acide, on n'ajoute l'acide sulfurique qu'après avoir versé l'eau sur le phosphate. Quand on a versé l'acide, le liquide devient épais et le mélange s'échauffe ; on l'abandonne pendant 24 heures, et le lendemain on délaie la masse dans l'eau : cette matière, qui est du plâtre, a la propriété d'être un peu soluble dans l'eau. En filtrant la liqueur, on obtient un liquide transparent, dans lequel on peut reconnaître la présence du phosphate de chaux, en y versant de l'ammoniaque, qui donne un précipité abondant. Puisque nous avons de l'acide phosphorique et du phosphate de chaux, si nous saturons par l'ammoniaque, il y aura précipitation de phosphate de la chaux, et il se formera du phosphate d'ammoniaque.

Si nous prenons le même phosphate acide de chaux, si nous l'évaporons et que nous ajoutions du charbon, nous pourrons séparer l'oxigène de l'acid ephosphorique qui constitue le sel à l'état acide, c'est-à-dire nous pourrons

SCD Lyon 1

décomposer l'excès d'acide (car ce ne serait qu'à un feu de forge des plus violens que l'on pourrait décomposer une portion de sel neutre). On fait cette opération de la manière suivante :

Quand on a évaporé jusqu'à consistance sirupeuse et que l'on a mêlé avec le charbon, on commence par dessécher la matière dans une chaudière en fonte, en la portant à la température rouge obscur : l'eau s'échappe ; la matière ne pouvant plus se boursouffler, on en remplit une cornue de grès (*voy.* planche 1re, fig. 2), à laquelle on adapte une allonge en cuivre dont une extrémité recourbée plonge dans l'eau. Au flacon qui renferme l'eau on adapte un tube droit, servant à laisser échapper les gaz ; ce tube ne doit pas plonger dans l'eau. Puisque nous voulons enlever le gaz oxigène à l'acide phosphorique, pour avoir le phosphore, nous ne pouvons produire que deux gaz, l'acide carbonique et l'oxide de carbone ; mais à cette température le gaz acide carboni-

SCD Lyon 1

que ne peut exister et il se produit du gaz oxide de carbone; ainsi nous n'aurons donc que du gaz oxide de carbone. Si la matière est sèche, il ne pourra pas se former de gaz hydrogène phosphoré. Le gaz oxide de carbone peut cependant entraîner mécaniquement du phosphore. On adapte au col de la cornue une allonge en cuivre, afin de condenser le phosphore et d'éviter l'introduction de l'air dans la cornue. Le phosphore se dégage peu à peu, et vient se déposer partie dans l'allonge et partie dans l'eau du récipient. Ce phosphore est impur; il est d'un rouge brun foncé, surtout vers la fin de l'opération; il contient ce qu'on désigne par le nom d'oxide de phosphore, dont on ne connaît pas encore la nature. Il peut contenir aussi du charbon à l'état de mélange, ou peut-être de combinaison.

Pour le purifier, il y a deux opérations à faire, l'une mécanique et l'autre chimique. La première consiste à mettre le phosphore dans un nouet de peau de chamois, et à le tenir dans une

SCD Lyon 1

eau assez chaude pour que l'on ne puisse y tenir la main ; car le phosphore mêlé avec des matières étrangères n'est pas très fusible : on presse le petit nouet de peau sous l'eau avec des pinces, et le phosphore s'échappe à travers les pores. La deuxième opération consiste à le distiller.

Pour le mouler, on prend un tube, au moyen duquel on l'aspire sous l'eau. On a soin, quand on veut le retirer, de fermer le tube avec le doigt, jusqu'à ce qu'il soit solidifié. Il éprouve une forte contraction par le refroidissement, et sort facilement du tube. On doit veiller à ce que, quand on aspire, le tube contienne de l'eau ; car la colonne de phosphore pourrait se diviser et être portée dans la bouche.

Je passe aux autres phosphates.

L'*ammoniaque* forme aussi avec l'acide phosphorique plusieurs sels. D'abord, le phosphate proprement dit, qu'on obtient en saturant le phosphate acide de chaux par l'ammoniaque : ce sel neutre, qui contient 1,5 proportion d'eau, exposé à l'air, il devient acide par le dégagement

SCD Lyon 1

d'une partie d'ammoniaque; il cristallise en prismes à quatre pans surbaissés, quelquefois terminés par des pyramides à quatre faces. Un bi-phosphate, formé de 1 d'ammoniaque, 2 d'acide et 3 d'eau; et enfin un sel qui peut être exprimé par $\frac{2}{3}$ phosphate d'ammoniaque.

Le phosphate d'ammoniaque se combine avec le phosphate de soude pour former un sel double, connu sous le nom de *sel d'urine*. Ce sel est remarquable par son origine : c'est dans l'urine qu'on l'a découvert réuni à d'autres sels. Aujourd'hui on le fait directement au moyen du phosphate de soude et de l'hydrochlorate d'ammoniaque : les meilleures proportions sont 6 à 7 parties phosphate de soude cristallisé, 1 partie de sel ammoniac, et 2 parties d'eau. Le mélange se fait à chaud pour que la dissolution soit plus complète, et par le refroidissement, le sel cristallise et donne des prismes réguliers. On emploie ce sel comme réactif dans l'analyse des minéraux. Il est formé de 1 atome de phosphate de soude, 1 atome de phosphate d'ammoniaque,

SCD Lyon 1

et 10 atomes d'eau. En chauffant, l'eau et l'ammoniaque s'échappent, et il reste un bi-phosphate de soude fusible.

La magnésie forme aussi des phosphates qu'on peut obtenir par double décomposition, au moyen du phosphate de soude et du sulfate de magnésie. On obtient un précipité qui se rassemble bientôt pour former de petits cristaux.

Ce sel n'a rien de bien remarquable, seulement il peut se combiner avec le phosphate d'ammoniaque pour former un sel double qu'on rencontre dans les calculs des animaux et même de l'homme. Le phosphate neutre contient 1 atome de magnésie et d'acide carbonique, et 4 d'eau; on l'obtient en mêlant deux dissolutions chaudes. L'autre phosphate, qui est basique, peut être préparé avec un sel de magnésie et un phosphate basique : il contient 1 atome d'acide phosphorique, 1 atome d'ammoniaque, 1 de magnésie, et 5 atomes d'eau; c'est celui que l'on trouve dans les calculs. Il est évidemment basique. Ce sel est insoluble.

SCD Lyon 1

On se sert des caractères de ce sel pour reconnaître la magnésie dans les analyses, en versant du phosphate d'ammoniaque basique dans la liqueur qui contient de la magnésie.

Le phosphate de magnésie, qui est insoluble dans l'eau, se dissout très bien dans les acides.

Dans la séance prochaine, nous nous occuperons des phosphates que forment les autres oxides.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

COURS
DE CHIMIE.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

SOMMAIRE.

Phosphate de protoxide de fer. — Phosphate de peroxide. — Phosphate de cobalt. — Bleu de *Thénard*; manière de lui rendre sa couleur. — Phosphate de plomb. — Phosphate basique. — Phosphate d'argent. — Phosphites; leurs caractères. — Hypophosphites; leurs caractères. — Arseniates; leurs caractères. — Arseniate de potasse. — Bi-arseniate. — Arseniate d'ammoniaque. — Arseniate de manganèse.

Nous avons terminé la dernière séance par l'examen du phosphate de magnésie, nous allons passer aux phosphates formés par les autres oxides. Je commence par le *phosphate de fer.*

Le fer forme deux oxides distincts, pour ne pas dire trois : le protoxide, le peroxide et une combinaison intermédiaire. On peut obtenir le

SCD Lyon 1

phosphate de fer par doubles décompositions, en versant dans une dissolution de phosphate de soude du sulfate de fer; on obtient un précipité d'abord très blanc, mais qui passe peu à peu au bleu : pendant ce changement, il y a absorption d'oxigène et l'oxide de fer passe à l'état intermédiaire. M. Berzelius considère ce sel comme double et formé de phosphate d'oxidule et de phosphate d'oxide, parce que, comme, selon lui, le fer passe à un état supérieur d'oxidation, qui est une combinaison de deux atomes d'oxide et un atome d'oxidule, ces deux oxides se réunissent chacun avec une portion d'acide pour former un phosphate des deux oxides.

Ce sel se trouve dans la nature à un état plus basique. Celui que l'on obtient dans l'expérience précédente est basique, puisque nous avons dit que la quantité d'acide est constamment proportionnelle à la quantité d'oxigène contenue dans la base : de sorte que si l'oxide vient à se suroxider, il n'y aura plus assez d'acide pour former une combinaison neutre.

SCD Lyon 1

Le peroxide se combine bien avec l'acide phosphorique, et forme un composé qui se précipite avec une couleur blanche : cette couleur tient à ce que le sel est neutre. Ce sel, comme celui que nous venons de voir, exposé à une haute température, se fond, et si on le met en contact avec du charbon, il se change en phosphure de fer. C'est même un moyen employé pour obtenir ce dernier corps.

Ce perphosphate se trouve dans la nature accompagnant quelquefois des mines de fer, surtout celles qui sont limoneuses, ou mines d'alluvion : c'est même un grand inconvénient, car il donne au fer de très mauvaises qualités par le phosphure qu'il produit. Ce phosphate se réduit lorsqu'on porte le minerai à une haute température, et l'on obtient des fontes assez riches en phosphure. On parvient difficilement à débarrasser le fer du phosphore; après avoir été affiné, il en conserve toujours quelques parties, ce qui le rend aigre et lui ôte le nerf qui fait son prix.

Le phosphate neutre de fer peut être facile-

SCD Lyon 1

ment rendu basique par l'addition d'un alcali, ammoniaque ou potasse : l'acide se partage et le sel prend une couleur plus foncée.

Ce phosphate se rencontre souvent dans le fer des édifices. Lorsque ce métal a été exposé à être mouillé par l'urine, le fer est altéré, il se goufle et se détache en écailles qui sont du sous-sel avec des proportions différentes peut-être de celles-ci.

Le *cobalt* forme avec ce même acide un sel remarquable par sa couleur violet foncé. On l'obtient par double décomposition.

M. Thénard, en combinant ce sel avec l'alumine, est parvenu à obtenir un bleu qui porte son nom et qui remplace l'outremer, quoique le bel outremer a plus d'éclat. Mais il se recommande par son bas prix; et quand on ne tient pas à toute la beauté de l'outremer, il y a avantage à s'en servir.

Le *phosphate de cobalt neutre* est formé de

1 atome d'acide phosphaté. . . .	4,46155
1 atome d'oxide de cobalt. . . .	4,68991
Atome du sel.	9,15146.

SCD Lyon 1

Celui que l'on emploie pour le bleu de Thénard est un peu basique. Pour faire ce bleu de cobalt, on prend le phosphate en gelée qui s'est précipité d'un mélange de deux dissolutions d'un sel de cobalt et de phosphate de soude, et qui a été bien lavé, et on le mêle avec de l'alumine aussi en gelée. Le mélange peut se faire en proportions variables; mais on emploie ordinairement 1 partie de phosphate et 8 parties d'alumine. Il faut avoir soin de bien mêler ces deux matières en les broyant dans un mortier, jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus aucun point blanc ou plus foncé que le reste de la masse; on sèche ensuite le mélange; on le place dans un creuset; on l'expose à une température un peu au-dessus du rouge cerise, et l'on obtient le bleu de cobalt en fragmens qui se désagrègent facilement. Il arrive quelquefois que ce bleu passe au noir; c'est quand il se désoxide sous l'influence d'une matière combustible. Pour le rétablir dans tout son éclat, il suffit de le placer à une chaleur rouge dans un courant de gaz oxigène; on peut encore le mêler avec du per-

SCD Lyon 1

oxide de mercure, et faire chauffer : le mercure abandonne son oxigène qui sert à rétablir le bleu, et le mercure s'échappe lui-même en vapeurs qu'on peut recueillir. J'ai vu du bleu de cobalt altéré, auquel ce moyen a toujours réussi à rendre son éclat.

Je suis obligé de passer sous silence beaucoup de combinaisons qui n'ont pour nous aucun intérêt; je dirai cependant que les divers oxides métalliques peuvent former des combinaisons insolubles. Comme nous sommes pressés, nous ne devons insister que sur les faits fondamentaux; d'ailleurs, il y a des faits qui se reproduisent avec divers corps, en sorte qu'il suffit de substituer un nom à un autre, pour en faire l'histoire.

Nous nous arrêterons sur le *phosphate de plomb*, car nous l'avons indiqué comme pouvant servir de caractère générique aux phosphates.

La véritable manière d'obtenir ce phosphate est d'opérer par les doubles décompositions; on l'obtient à l'état neutre. Ici, la base que nous

SCD Lyon 1

employons est insoluble, et forme avec l'acide un sel insoluble aussi, en sorte que nous n'avons pas le même avantage que pour les bases alcalines que nous pouvons dissoudre par des acides qui, produisant un sel soluble, nous permettraient de reconnaître la neutralité au moyen des réactifs colorés; d'ailleurs, quelque divisé que soit l'oxide de plomb, il ne formerait jamais qu'une poudre grossière, et si on les mettait dans cet état, en contact avec l'acide, l'action se bornerait aux surfaces. Ainsi vous voyez qu'on est forcé de faire usage d'un liquide qui tienne cette base en dissolution. Nous nous servirons donc d'un sel de plomb neutre et d'un phosphate neutre, et, par un double échange, nous obtiendrons le phosphate neutre de plomb.

On ne peut obtenir ce sel qu'en poudre, mais la nature le présente cristallisé sous la forme d'une pyramide hexaèdre dont quelquefois le bord supérieur et inférieur des bases est tronqué; d'autres fois le prisme est surmonté d'une pyramide dont la base correspond à la base du prisme. Ce sel est soluble dans un excès d'acide ou d'al-

SCD Lyon 1

cali. En effet, le plomb est du nombre des métaux dont les oxides se dissolvent dans un excès d'alcali.

Il se fond facilement par l'action de la chaleur et forme des globules qui, par le refroidissement, prennent une forme polyédrique ; on y distingue nettement des faces, ce qui annonce une grande tendance à la cristallisation. Or, comme parmi les phosphates et les autres sels nous n'avons rien trouvé de semblable, nous regarderons ce caractère comme particulier; et comme on peut toujours transformer un phosphate quelconque en phosphate de plomb, en le dissolvant dans un acide s'il n'est pas soluble, et y versant un sel de plomb qui donne lieu à un précipité de phosphate de plomb qu'on peut essayer, ce caractère suffira pour nous faire toujours reconnaître les phosphates.

Indépendamment de ce sel, que nous considérons comme neutre, il en existe plusieurs autres. Nous pouvons produire un sur-phosphate, $\frac{4}{3}$ phosphate de plomb, en versant un bi-phosphate soluble sur du chlorure de plomb. Il y a aussi

SCD Lyon 1

un sous-phosphate, qu'on obtient en versant dans le sel neutre que nous venons de former, de l'ammoniaque en excès qui s'empare d'un tiers de l'acide, en sorte qu'il reste un $\frac{2}{3}$ phosphate. On le prépare en versant de l'acétate de plomb dans du phosphate de soude.

Le phosphate de plomb, exposé avec le charbon à la température du rouge blanc, se décompose aisément et donne immédiatement du phosphore. On ne peut produire le phosphure de plomb, ou du moins son existence est douteuse, par une simple percussion du phosphore brule; il est donc probable qu'à cette température, cette combinaison ne peut exister. Il n'en serait pas de même avec le phosphate de fer; il donnerait naissance à un phosphure qui pourrait résister à cette chaleur.

Le phosphate de plomb est très bien décomposé par l'hydrogène sulfuré, qui donne lieu à un sulfure de plomb et à de l'acide phosphorique qui reste en dissolution.

Le phosphate d'argent neutre serait formé de

SCD Lyon 1

1 atome d'argent, égal à.	14,51607
1 atome d'acide phosphorique. .	4,46155
Atome du sel.	18,97762.

Si l'on retranche l'unité de l'oxigène, on aura pour le poids de l'atome d'argent, 13,51607.

En mêlant du nitrate d'argent et un phosphate tout-à-fait neutre, on en obtient un liquide acide, et un précipité jaune qui est basique; c'est le phosphate $\frac{2}{3}$ d'argent.

Je terminerai ici ce que j'ai à dire sur les phosphates, après avoir donné les caractères génériques de deux genres de sels qu'on ne peut isoler des phosphates. Ces deux genres de sels présentent à peu près les mêmes caractères: sous le rapport des proportions de bases qu'ils contiennent, ils ne diffèrent pas des phosphates. Quand on les chauffe avec du charbon, ils donnent toujours du phosphore; mais par ce moyen, on ne peut reconnaître quel est le genre de sel.

On se rappelle que l'acide phosphorique est formé d'un atome de phosphore et d'un atome

SCD Lyon 1

et demi d'oxigène ; l'atome de phosphore pèse 3,46155.

Les phosphites ont en général le même caractère que les phosphates ; cependant voici quelques différences qui suffisent pour les distinguer.

Quand on chauffe un phosphate, il n'offre rien de particulier, si ce n'est que dans quelques circonstances il peut fondre. Dans quelques cas aussi, l'oxide peut passer à un état supérieur ou inférieur d'oxidation ; mais l'acide ne change pas de nature.

Si l'on calcine au contraire un phosphite, il se change en phosphate ; et voici comment cela se passe. Ces phosphites peuvent être anhydres ou bien hydratés ; en général ils sont hydratés : dans l'un comme dans l'autre cas, ils se transforment en phosphates, mais d'une manière différente.

Voyons d'abord le cas où le phosphite est anhydre.

L'acide phosphoreux contient un atome de phosphore et un atome et demi d'oxigène, tan-

SCD Lyon 1

dis qu'il faudrait deux atomes et demi pour former l'acide phosphorique. D'après cela, nous ne pourrions former assez d'acide phosphorique pour neutraliser la base, qu'autant que nous ajouterions à l'atome d'acide phosphoreux un atome d'oxigène. Alors, comme nous n'avons qu'un atome et demi d'oxigène, nous ne pourrions former que $\frac{3}{5}$ de phosphate ; il y aura donc $\frac{2}{5}$ de base qui ne seront pas neutralisés : ces $\frac{2}{5}$ restent avec le phosphore, forment un phosphure, et peuvent donner lieu à une nouvelle quantité de phosphate, si l'on fait intervenir l'action de l'oxigène. Cela paraît compliqué, mais nous aurons occasion d'y revenir.

Nous venons de voir que les phosphites anhydres exposés à la chaleur se changent en phosphates, et qu'il y a une portion de base qui demeure non saturée : si les phosphites sont hydratés, l'eau au contraire se décompose, pour fournir au phosphore l'oxigène qui lui manque, et il se dégage de l'hydrogène qu'on peut regarder comme pur, quoiqu'il brûle avec une

SCD Lyon 1

flamme tant soit peu blanche, ce qui indique la présence d'une petite quantité de phosphore ; aussi le phosphate qui reste n'est-il pas tout-à-fait neutre. Dans cette expérience, c'est l'eau qui contribue à ce changement du phosphite en phosphate, en fournissant tout l'oxigène qui manquait dans le cas précédent, pour transformer en entier l'acide phosphoreux en acide phosphorique.

Tous les sels en *ite* peuvent, pendant cette opération, enlever l'oxigène aux corps qui le tiennent avec peu de force, pour former un autre acide.

Parmi les phosphites, il n'y en a que trois très solubles ; c'est même une propriété importante : ce sont ceux de potasse, soude et ammoniaque; ceux de baryte, ou de strontiane, ou de chaux le sont très peu. Pour former les phosphites solubles, on prend ces bases en dissolution, et l'on y verse de l'acide phosphoreux jusqu'à neutralisation; puis on fait évaporer peu à peu, et, quand on a atteint la température de 45 à 50 °, il se fait une séparation. On obtient un sel acide qui doit rester en dissolution, et un sel

SCD Lyon 1

neutre qui tend à se précipiter, et qu'on obtient en abandonnant le sel à une évaporation spontanée.

Je passe aux hypophosphites. C'est un genre de sels formé par l'acide hypophosphoreux, acide remarquable par sa composition ; car nous ne devons pas le considérer comme formé de 1 atome de base, $\frac{3}{4}$ d'atome d'oxigène, mais bien de 2 atomes de base, et de 1 $\frac{1}{2}$ d'oxigène. Cet acide forme un nouveau groupe de sels : nous en devons la découverte à M. Dulong. Le soufre forme un acide semblable.

Pour former son poids atomistique, nous prendrons 2 atomes de phosphore,

pesant.	3,92310
1 atome $\frac{1}{2}$ d'oxigène.	1,50
	5,42310.

Tous ces sels sont très solubles. Quand on les chauffe, ils donnent de l'hydrogène phosphoré; et ici, l'hydrogène est fourni par l'eau ; il se précipite du phosphore. En effet, le résultat de cette décomposition est un phosphate; et comme l'acide

SCD Lyon 1

renferme 2 atomes de phosphore, il s'en trouve un atome en excès, pour former l'acide phosphorique; et puisque nous n'avons que le 1 $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène, il nous en faudrait encore un atome pour former le phosphate avec la moitié du phosphore. Cet atome nous est fourni par la portion de phosphore qui se sépare.

En raison de ce que l'acide hypophosphoreux n'est pas saturé d'oxigène, il peut en prendre aux autres corps qui le cèdent facilement. Les hypophosphites jetés sur des charbons incandescens, donnent une belle flamme jaune.

Quand on les expose à l'air, à l'état de dissolution, ils absorbent l'oxigène, et se changent en phosphates, et peuvent même passer à l'état de sels acides.

Le plus remarquable de ces hypophosphites, est celui de baryte. Quand on jette du phosphure de barium dans l'eau, ce liquide se décompose, en donnant du gaz hydrogène phosphoré qui brûle à l'air, et il se produit en même temps un hypophosphite. Avec ce dernier sel en dissolution, on obtient l'acide hypophosphoreux pur,

SCD Lyon 1

au moyen de l'acide sulfurique; car celui-ci forme avec la baryte un sel insoluble dans l'eau et dans les acides, tandis qne l'acide hypophosphoreux est soluble. Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux allongés.

Je passe à l'acide que M. Dulong a désigné sous le nom d'acide phosphatique, et que l'on obtient par la combustion lente du phosphore dans l'air, où il se présente en produisant des vapeurs pesantes qui tombent. En examinant cet acide, on trouve que sa composition est différente des précédens; ce n'est ni de l'acide phosphorique ni de l'acide phosphoreux, mais bien, à ce qu'il semble, un composé de ces deux acides. Comme cet acide se reproduit toujours dans les mêmes circonstances, M. Dulong a cru devoir lui donner un nom distinctif. Cet acide ne forme pas de sels particuliers; car lorsqu'on les fait cristalliser, on obtient séparément un phosphite et un phosphate; de manière que si l'on suppose avoir une combinaison à l'état liquide, on voit la séparation s'opérer lorsque l'on fait cristalliser. On peut même s'en assurer facile-

SCD Lyon 1

ment d'une autre manière : en prenant, comme l'a fait M. Dulong, ce même acide phosphatique, et le saturant avec la baryte, on obtient un phosphate insoluble et un liquide qui ne contient que peu de phosphate, mais qui, par l'évaporation, arrive à un état analogue à celui que l'on obtient avec l'acide phosphoreux et la baryte.

Il faut donc admettre que l'acide phosphatique ne forme pas réellement de combinaisons particulières : ce sont au moins des combinaisons formées de phosphites et de phosphates, qu'on peut parvenir à séparer.

Nous allons nous occuper d'un autre genre de sels qui se place à côté des phosphates par son analogie; je veux dire les arseniates.

L'acide arsenique contient, comme l'acide phosphorique, un atome d'arsenic et deux $\frac{1}{2}$ d'oxigène.

1 atome d'arsenic, pesant.	4,70042
2 atomes $\frac{1}{2}$ d'oxigène, pesant. . .	2,50
	7,20042.

Les caractères des arseniates sont faciles à distinguer. Comme les phosphates, quand on y verse

SCD Lyon 1

un acide, il n'y a ni effervescence ni dégagement de vapeur; chauffés au rouge, ceux dont les oxides se décomposent donnent de l'oxigène et de l'acide arsenieux.

Voici un caractère tout-à-fait particulier aux sels formés par les acides de l'arsenic. Qu'on prenne un arseniate quelconque, qu'on le mêle avec du charbon et de l'acide borique (cet acide sert à rendre les caractères plus frappans), et qu'on porte la température au-dessous du rouge: l'acide borique sature une portion de la base, et l'on obtient de l'arsenic qu'on peut reconnaître en le plaçant sur des charbons aux vapeurs blanches qu'il répand, qui ne sont autre chose que de l'acide arsenieux dont l'odeur est désagréable et si facile à reconnaître.

Si l'on prend un arseniate, celui de plomb, par exemple, qu'on peut se procurer facilement, puisque tous les arseniates peuvent être transformés en arseniates de plomb; si, dis-je, on prend ce sel, qu'on le mêle avec du charbon, qu'on l'expose à la flamme du chalumeau, l'arseniate est réduit à l'état d'arseniure, qui, placé sur des

SCD Lyon 1

charbons, donne aussi des vapeurs blanches, et le plomb se sépare tout-à-fait pur. Ces opérations en petit sont très commodes, car on peut les multiplier facilement.

On peut transformer tous les arseniates en arseniate de plomb : les arseniates solubles, en y versant un sel de plomb soluble; les arseniates insolubles, en les faisant dissoudre dans de l'acide nitrique et y versant du nitrate de plomb; l'arseniate de plomb se forme et se précipite, parce qu'il demande plus d'acide pour être dissous.

Ces caractères sont suffisans; cependant je vais en indiquer un autre comme complément. Si l'on verse dans un arseniate soluble, ou rendu soluble par l'acide nitrique, du nitrate d'argent, on a un précipité brun qui ne se présente qu'avec ces deux corps. Si j'ajoute de l'acide nitrique, on dissout ce précipité, que l'on peut faire ensuite reparaître avec un peu d'ammoniaque.

Les arseniates sont presque tous insolubles dans l'eau à l'état neutre, mais ils sont solubles dans un excès d'acide. Pour rendre l'histoire de ces sels facile, je vous présenterai une observation

SCD Lyon 1

importante. L'acide arsenique étant composé de la même manière que l'acide phosphorique, doit présenter des sels composés atomiquement de la même manière, et qui auront des formes semblables; en sorte qu'à part des différences dans la solubilité, les propriétés les plus remarquables seront communes aux arseniates et aux phosphates, en sorte que si tel phosphate cristallise de telle manière, l'arseniate qui lui correspond par sa composition cristallisera de même; si un phosphate prend de l'eau, l'arseniate qui a les mêmes proportions en prendra également: nous trouverons toujours mêmes proportions et même forme. C'est là une observation fort importante, d'autant plus qu'elle n'est pas particulière aux arseniates et aux phosphates, mais qu'elle s'étend aussi à tous les sels qui ont une composition atomique semblable.

Passons maintenant aux espèces. Le premier sel que nous examinerons est *l'arseniate de potasse*, qui est formé d'un atome d'acide et un de base; ce sel est incristallisable, déliquescent. On l'obtient en combinant l'acide arsenique et

SCD Lyon 1

la potasse, ou bien en faisant bouillir de la potasse très concentrée avec de l'acide arsenieux. Par ce dernier moyen on dégage de l'hydrogène, et l'acide arsenieux devient acide arsenique.

Le *bi-arseniate de potasse* est formé d'un atome de base, deux atomes d'acide et deux atomes d'eau. Il cristallise en prismes à quatre pans, terminés par des pyramides à quatre faces, de même que le phosphate de potasse.

L'*arseniate de soude* doit être un peu basique pour bien cristalliser, et il prend la forme d'un prisme hexaèdre régulier de même forme que celui du phosphate de soude. On a mesuré les angles, et l'on n'a trouvé aucune différence. Il y a des cas où les formes sont seulement du même système. La composition est la même que celle du phosphate correspondant. Si l'on combine ce sel avec une certaine quantité d'acide, il prend une forme différente, qui est précisement celle du bi-phosphate. Cette analogie se soutient partout entre ces deux genres.

Cette analogie, qui se soutient constamment entre les sels du même système atomique, détruit

SCD Lyon 1

l'opinion adoptée par Haüy, que la même forme indique la même nature, et des formes différentes une nature différente dans les corps ; nous connaissons même maintenant, d'après les observations intéressantes de M. Mitscherlich, des corps qui offrent deux systèmes de cristallisation différens : le soufre est dans ce cas.

L'ammoniaque forme aussi avec l'acide arsenique des composés analogues à ceux que forme l'acide phosphorique ; il donne aussi un biarseniate, formé d'un atome d'acide, deux de base et deux d'eau, comme l'acide phosphorique. Ce sel se décompose par la chaleur ; une portion d'ammoniaque se dégage ; mais la partie qui est retenue agit sur l'oxigène de l'acide arsenique : il en résulte dégagement d'azote et d'acide arsenieux, et formation d'eau. Ces expériences ont quelque intérêt, car c'est d'après elles que Scheele avait entrevu la composition de l'ammoniaque.

Ces divers arseniates peuvent être décomposés par les doubles échanges, par la baryte, la chaux ou la stontiane. On obtient un précipité blanc,

SCD Lyon 1

renfermant un atome d'acide, un atome de base et deux atomes d'eau; ce précipité peut ensuite disparaître dans un excès d'acide. On obtient des résultats analogues avec de l'acide phosphorique.

La chaux forme aussi, avec l'acide arsenique, un arseniate et un bi-arseniate.

La magnésie donne lieu à un arseniate neutre insoluble et à un bi-arseniate soluble: il y a aussi un $\frac{4}{5}$ arseniate.

Le protoxide de fer donne naissance à un arseniate neutre qui est blanc; exposé à l'air, il s'altère en prenant une nuance d'un vert sale, et se transformant en deux sels: un arseniate acide, et un arseniate basique de peroxide.

Si nous admettons que l'oxidation produit un oxide intermédiaire, nous dirons que c'est un arseniate d'oxidule basique qui se combine avec un perarseniate.

L'arseniate de fer au maximum se présente souvent dans les opérations des laboratoires, car un grand nombre de minéraux contiennent de l'arsenic; on le fait passer à l'état d'acide arse-

SCD Lyon 1

nique que l'on sépare au moyen du fer qui existe dans le minéral, ou que l'on ajoute dans la dissolution.

Si l'on traite ces sels par un excès de base, on les rend basiques et l'on forme un sous-sel de couleur différente.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

COURS

DE CHIMIE.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

SOMMAIRE.

Des SULFATES. — Leur composition. — Action de la chaleur, de l'eau, des acides, du charbon. — Moyens de les reconnaître. — Sulfate de potasse. — Bi-sulfate. — Sulfate de soude. — Loi de sa solubilité. — Singulière propriété de sa dissolution saturée. — Sulfate d'ammoniaque. — Bi-sulfate. — Sulfate de baryte. — Sulfate de strontiane.

Dans cette séance, nous allons nous occuper des combinaisons de l'acide sulfurique avec les bases.

Ce genre de sels est très important, à cause du grand nombre d'espèces que l'on trouve dans la nature, ou que l'on emploie dans les arts; aussi nous étendrons-nous beaucoup sur ce sujet.

SCD Lyon 1

Le poids de l'atome d'acide sulfurique est de 5,011165, duquel il faut déduire 1 pour l'atome d'oxigène; nous admettons que l'acide sulfurique est formé de 1 atome de soufre et de 3 d'oxigène.

L'acide sulfurique forme des sels neutres dans lesquels l'oxigène de la base est le $\frac{1}{3}$ de celui de l'acide. Il existe quelques bi-sels et un certain nombre de sels basiques, dans lesquels la base est un multiple par 3 et par 6, rarement par 2, de la proportion du sel neutre.

Les sulfates ne donnent avec aucun acide, à la température ordinaire, ni effervescence, ni dégagement de vapeur. Nous avons déjà noté ce fait, en parlant précédemment des phosphates, tandis que l'acide sulfurique, dans les mêmes circonstances, déplace un grand nombre d'acides de leurs combinaisons.

A une température élevée, l'acide sulfurique peut être chassé, au contraire, par l'acide borique, qui est entièrement fixe, et par les acides phosphorique et arsenique, qui donnent des sels

SCD Lyon 1

qui résistent en général à un assez grand degré de chaleur.

Exposés à l'action de la chaleur, tous les sulfates sont décomposés, excepté ceux de potasse, de soude, de baryte, de strontiane, de lithine, de chaux, de magnésie et de plomb.

Tous les autres donnent, à une chaleur rouge, de l'acide sulfureux et de l'oxigène, ordinairement dans le rapport de 2 volumes de gaz sulfureux et 1 d'oxigène; cependant quelquefois l'oxigène est en moindre proportion, parce qu'une partie sert à faire passer l'oxide du sel à un degré supérieur d'oxidation.

Quand les sulfates ne contiennent pas d'eau, ils donnent en outre souvent une portion d'acide sulfurique anhydre; le sulfate de fer est particulièrement dans ce cas, comme nous le verrons en parlant de ce sel.

L'hydrogène enlève l'oxigène aux sulfates, à une haute température, et les fait passer à l'état de sulfures.

Le bore et le phosphore se transforment en

SCD Lyon 1

acides qui, étant fixes et formant des sels indécomposables par la chaleur, doivent nécessairement se former.

Tous les sulfates, même ceux que la chaleur ne décompose pas, sont décomposés par le charbon. A une température élevée, l'acide et l'oxide sont décomposés, et il se forme presque toujours un sulfure, mais dont les caractères ne sont pas si facilement reconnaissables que ceux qui sont formés par les oxides alcalins : ainsi le sulfate de fer, par exemple, donnerait un sulfure qu'il faudrait soumettre à l'action de quelques agens pour le reconnaître, parce qu'il est insoluble dans l'eau et ne donne pas d'odeur avec ce liquide.

Au contraire, les sulfures de métaux alcalins se dissolvent dans l'eau et dégagent par l'eau, ou seulement par l'air humide, l'odeur d'hydrogène sulfuré, et peuvent noircir l'argent par leur simple contact.

Quand on veut reconnaître un sulfate autre que ceux à base d'alcalis, il faut le mêler avec du carbonate de potasse et du charbon et chauf-

SCD Lyon 1

fer : le soufre, mis à nu par l'action du charbon, se combine avec la potasse et donne un sulfure que l'on reconnaît très aisément. C'est ainsi que l'on opérerait avec du sulfate de fer, que nous prenions tout à l'heure comme exemple.

Quand on verse un sel de baryte dans un sulfate soluble, il se forme un précipité blanc très pesant, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis. Ce sel est important, à cause de sa grande insolubilité, parce que, dans les analyses chimiques, on peut le former pour séparer la baryte ou l'acide sulfurique qui existent dans une dissolution.

Si le sulfate sur lequel on opère est insoluble, il faut, pour le rendre soluble, le traiter par le carbonate de potasse ou de soude, qui échange avec lui son acide et sa base. Ainsi, si l'on me donne du sulfate de baryte ou de strontiane, je les ferai bouillir pendant deux heures environ, avec une dissolution de 5 à 6 fois leur poids de carbonate de potasse ou de soude; il se fera un double échange et j'obtiendrai du sulfate de po-

SCD Lyon 1

tasse ou de soude, et du carbonate de baryte ou de strontiane.

M. Dulong, qui a observé avec soin ce genre de décomposition, a bien vu que les sels insolubles sont décomposés par une ébullition assez long-temps prolongée par les sels solubles. C'est un moyen qu'on peut appliquer avec beaucoup d'avantages, dans un grand nombre de circonstances.

En Minéralogie, on opère habituellement sur de très petites quantités de matières. Pour reconnaître un sulfate, on le place sur un charbon avec du sel de soude, et l'on dirige sur le mélange la flamme de réduction du chalumeau : le charbon décompose l'acide sulfurique, et la soude se combine avec le soufre et forme un sulfure qui reste en bouton sur le charbon : on enlève ce bouton, que l'on essuie, et on le place sur une lame d'argent bien polie, avec une goutte d'eau. L'argent noircit avec la plus grande facilité, par le contact du soufre ou de l'hydrogène sulfuré; aussitôt qu'il est touché par le bouton de sulfure

SCD Lyon 1

de soude, il noircit et décèle la présence du soufre.

Nous allons examiner maintenant les sulfates en particulier, et nous nous arrêterons particulièrement à l'étude de ceux qui sont employés.

La potasse se combine en deux proportions avec l'acide sulfurique.

Le sulfate neutre est représenté atomiquement par

Un atome de potasse.....	5,89916
Un atome d'acide.....	5,01165
Atome du sel.....	10,91081.

Ce sel est tout-à-fait anhydre; on peut l'obtenir cristallisé, parce qu'il est soluble : il est sous forme de prismes à quatre ou à six pans, terminés par des pyramides à quatre ou à six faces, que l'on peut quelquefois isoler, et qu'il serait facile de nourrir par le procédé que nous avons indiqué précédemment; mais le plus souvent la cristallisation a lieu en masse, on n'a que des portions de pyramides qui sont séparées par des

SCD Lyon 1

prismes hexaèdres; quelquefois il se forme des cristaux prismatiques rhomboïdaux.

Le sulfate de potasse a une saveur salée, accompagnée d'un peu d'amertume; sa densité est 2,1; sa solubilité est faible; à la température de 12°,7, 100 parties d'eau en dissolvent 10,6 parties; à celle de 49°,1, 16,9; à 101°,5, 26,3.

Ce sulfate a une solubilité proportionnelle à la température; ainsi ce sera une ligne droite qui représentera la solubilité de ce sel, mais dans les limites où elle a été déterminée. En général, pour les sels peu solubles, et qui ont peu d'affinité pour l'eau, la solubilité est proportionnelle à la température de 0° à 100°; mais pour les sels qui fondent facilement, cette solubilité croît d'une manière si rapide, qu'elle est infinie au point où le sel se fond.

Ce sulfate présente le phénomène de la décrépitation; chauffé au rouge, il ne se décompose pas et ne se fond qu'à la chaleur blanche; à l'air, il n'éprouve aucune altération.

Ce sel peut se combiner avec une nouvelle

SCD Lyon 1

dose d'acide sulfurique, pour former un bi-sulfate. On obtient ce bi-sulfate dans les laboratoires, en prenant 2 parties bien égales d'acide sulfurique; on neutralise l'une par la potasse et l'on a le sel neutre, puis l'on ajoute l'autre partie et l'on a le bi-sel.

Ce sel cristallise sous forme prismatique; il a une saveur acide, mais moins caractérisée que si l'acide était libre. Il est plus soluble, il est aussi beaucoup plus fusible que le sulfate neutre et se fond dans une cornue de verre long-temps avant la chaleur rouge, et par le refroidissement, il se prend en masse opaque. Si on l'expose à la chaleur rouge, il est décomposé et ramené à l'état neutre, et il se dégage de l'acide sulfurique et de l'oxigène dans le rapport de 2 à 1, et l'on obtient en même temps ce qu'on nomme *acide sulfurique anhydre;* il s'en produit des quantités notables qu'on peut recueillir. Le bi-sulfate de potasse est employé pour quelques analyses minérales. On s'en sert aussi pour obtenir le vinaigre, en distillant ce sel avec l'acétate.

SCD Lyon 1

Le sulfate de soude est formé de

Un atome de soude..... 3,90890

Un atome d'acide..... 5,01165

Dix atomes d'eau..... 8,92055.

Il peut contenir d'autres quantités d'eau; sa forme cristalline dérive d'un prisme droit rhomboïdal. Ces prismes se groupent les uns à côté des autres; et l'on obtient aussi quelquefois des cristaux de la grosseur du bras, cannelés et irréguliers. La saveur de ce sel est fraîche en raison de la quantité d'eau, mais un peu amère. Ce sel est soluble dans l'eau, mais il présente une irrégularité singulière; car sa solubilité va croissant jusqu'à un certain point, et diminue ensuite; à 0°, 100 parties d'eau peuvent en dissoudre 12,2; à 17°,9, elles en dissolvent 48,3 parties; à 30°,7, 215,8 parties; à 30,7, 322,1 parties; à 33°,90, la solubilité n'est plus que de 312,10; à 50°,4, la solubilité descend à 262,3; à 103°,2, elle n'est plus que de 208,50. On voit donc que cette solubilité croît jusqu'à 33°, et qu'après ce terme, elle diminue.

SCD Lyon 1

L'acide sélénique, qui a la même composition atomique que l'acide sulfurique, forme un sulfate qui a aussi un point *maximum* de solubilité. Ainsi, quand les corps sont composés atomiquement de la même manière, ils présentent un ensemble de propriétés analogues.

Le sulfate de soude présente une autre singularité. Parmi tous les sels, c'est celui dont l'inertie des molécules est la plus grande ; j'entends par inertie, la résistance au changement. Si je prends une dissolution saturée de ce sel, à 33° de température, je puis ensuite abaisser sa température jusqu'à zéro, sans qu'il se dépose rien ; mais voici les circonstances où il faut la placer : elle doit être renfermée dans un espace vide, ce qui est facile en prenant un tube effilé dans lequel on place la dissolution de sel ; on fait bouillir légèrement pour chasser l'air, et l'on ferme à la lampe : avec cette précaution, on l'empêche de cristalliser.

On peut obtenir le même résultat en le plaçant dans un vase et le recouvrant d'une couche

SCD Lyon 1

d'huile; mais il suffit de plonger un tube de verre ou de jeter un cristal du sel dans la liqueur pour déterminer la cristallisation.

Le sulfate de soude, contenant une grande quantité d'eau, présente la fusion aqueuse et se dessèche, et se fond ensuite si on le porte à la chaleur blanche; il perd tout-à-fait son eau à l'air par l'efflorescence.

Si l'on fait cristalliser ce sel à une température supérieure à celle à laquelle on opère ordinairement, même à 33°, on obtient un sel anhydre: il n'est pas même nécessaire d'aller jusqu'à 100°; car alors il cristallise bien, mais avec une forme différente.

Le sulfate d'ammoniaque est formé d'un atome d'ammoniaque, un atome d'acide et un atome d'eau : il cristallise sous forme prismatique. Ce sel a une saveur piquante. La base donne ici une saveur particulière, qu'elle porte dans la plupart de ses combinaisons. C'est un caractère particulier; ce sel est très soluble, se fond facilement par la chaleur; si l'on porte la température plus haut,

SCD Lyon 1

le sel se décompose : il se dégage d'abord une portion d'ammoniaque, le sulfate devient acide ; ensuite il se forme de l'eau au moyen de l'hydrogène de l'ammoniaque et de l'oxigène de l'acide, et l'on obtient du sulfate acide d'ammoniaque qui se sublime. On explique facilement ces résultats en faisant attention à la nature de l'acide et de l'ammoniaque. Il peut se former de l'eau par la combinaison de l'hydrogène de l'ammoniaque et de l'oxigène de l'acide; l'azote se dégage.

Nous avons un bi-sulfate d'ammoniaque, mais il est peu important.

Le sulfate de baryte est un sel tout-à-fait insoluble, qu'on obtient immédiatement en versant de la baryte dans l'acide sulfurique; il se forme un précipité abondant : on ne l'obtient qu'en poudre, mais on le trouve cristallisé dans la nature. Les angles de ses cristaux ont 101°,32, 78°,28; sa densité est de 4,3. On le désigne par le nom de spath pesant, parce qu'il se divise en lames. Haüy a remarqué que ce sel jouit de la réfraction double; il est insoluble dans l'eau et

SCD Lyon 1

dans les acides : il se fond à une température élevée, et donne une matière opaque. Il paraît que le sulfate de baryte contient souvent du sulfate de strontiane.

Aucune base ne peut enlever l'acide sulfurique à la baryte ; et cela se conçoit, puisque ce sel est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines et acides.

Quand on analyse un sulfate par la baryte, il se forme un sulfate de baryte insoluble, que l'on pèse pour avoir le poids de l'acide sulfurique qui était contenu dans ce sel.

Le sulfate de baryte calciné avec du charbon passe à l'état de sulfure.

Le sulfate de baryte contient :

Un atome de baryte.....	9,5688
Un atome d'acide sulfurique.....	5,0165
Atome du sel.....	14,5853

Le sulfate de strontiane a beaucoup d'analogie avec le sulfate de baryte ; celui que l'on ren-

SCD Lyon 1

contre dans la nature est souvent mêlé avec beaucoup de sulfate de chaux.

Le sulfate de strontiane est formé de

Un atome de strontiane.....	6,47285
Un atome d'acide.....	5,01165
Atome du sel.....	11,48450.

Le sulfate que l'on trouve dans la nature cristallise en prismes droits à base rhombe, dont les angles sont 104°,48 et 75°,12; il a le même système cristallin que le sulfate de baryte.

Quoique l'eau exerce peu d'action sur ce sel, il y est cependant sensiblement soluble; aussi quand on étend de beaucoup d'eau une dissolution d'un sel de strontiane, et que l'on y verse de l'acide sulfurique ou un sulfate, il ne se fait pas de précipité, ou quand on a opéré sur une dissolution un peu plus concentrée, le léger précipité qui se fait se dissout en ajoutant de l'eau. Le sulfate de baryte, au contraire, est tellement insoluble, que les dissolutions qui contiennent cette base sont toujours précipitées par l'acide sulfu-

SCD Lyon 1

rique, quelque étendues qu'elles soient; aussi quand on verse un sel de baryte dans une eau contenant du sulfate de strontiane, il se forme un précipité de sulfate de baryte.

L'acide sulfurique concentré dissout à chaud un peu de sulfate de strontiane ; la liqueur donne des cristaux aiguillés par le refroidissement; c'est un bi-sulfate.

Nous continuerons dans la prochaine séance à nous occuper des sulfates.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, nº 12.

SCD Lyon 1

COURS
DE CHIMIE.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

SOMMAIRE.

Fin de l'action de l'eau sur le sulfate de soude. — Sulfate de chaux hydraté. — Plâtre. — Stuc. — Albâtre. — Emploi du sulfate de chaux comme engrais et pour l'apprêt des étoffes. — Sulfate de chaux anhydre. — Sulfate de chaux et de soude. — Sulfate de magnésie. — Action de l'alcool pour changer sa forme de cristallisation. — Sulfate d'alumine. — Alun de potasse. — Alun basique. — Pyrophore. — Alun de soude. — Alun cubique. — Préparation de l'alun dans les arts, à Rome et à Beauvais. — Alun d'ammoniaque.

Dans ma dernière séance, j'ai parlé de quelques phénomènes que présente le sulfate de soude, par la cristallisation et l'inertie de ses molécules. Nous avons vu que, si l'on place une dissolution de sulfate de soude préparée à 33° de tempéra-

SCD Lyon 1

ture, point maximum de solubilité, dans un tube long et que l'on porte à l'ébullition, afin de chasser l'air, puis que l'on ferme le tube à la lampe, on peut après laisser refroidir le liquide, sans que rien se dépose; que l'on peut même l'agiter sans que cela produise rien, quoique, dans quelques sels, l'agitation détermine la cristallisation: car, en général, quand une dissolution est en repos, elle peut demeurer long-temps sans changer d'état; mais le plus léger mouvement ou l'introduction d'un corps étranger, suffit pour produire la cristallisation. A l'égard du sulfate de soude, l'agitation ne produit rien; mais aussitôt que l'on introduit de l'air, le sel se prend en masse, et l'eau-mère surnage. Dans le moment où cette cristallisation s'opère, le tube s'échauffe, et cela se conçoit : car le liquide, en passant brusquement à l'état solide, rend libre une portion de chaleur latente dans le liquide. On peut apercevoir les lames cristallines gagner peu à peu le fond, et le liquide finir par se prendre en masse.

C'est le sel qui présente ce phénomène au plus

SCD Lyon 1

haut degré; d'autres l'offrent aussi, mais à un degré plus faible. On ne connaît pas la cause de ce phénomène remarquable, dont la pression de l'air ne peut rendre compte; car on peut comprimer la dissolution par cinq ou six atmosphères sans la faire cristalliser. Les corps présentent en général une certaine inertie dans les molécules, en sorte que quand elles ont pris un certain arrangement, si elles doivent se réunir pour former un cristal, il faut qu'elles changent de position. Il y a donc une force nécessaire pour vaincre la résistance que les molécules opposent.

Nous reprenons l'histoire des sulfates, que nous avons commencée dans la dernière séance.

Nous en sommes restés au sulfate de chaux : ce sel est connu sous le nom de pierre à plâtre; en France il porte aussi le nom de sélénite.

Il est formé d'un atome de chaux dont le poids est de 3,56090

Un atome d'acide. 5,01165

8,57255.

SCD Lyon 1

Ce sel se présente à différens états : celui dont nous allons parler constitue le sulfate de chaux ordinaire ; il est hydraté ; il contient exactement deux proportions d'eau.

Il cristallise sous forme d'un prisme droit dont les faces sont perpendiculaires au plan horizontal, dont la base est un parallélogramme obliquangle ; on le trouve aussi sous d'autres formes. Ce cristal, désigné par le nom de spath calcaire, se divise en lames qui ont la forme dont je viens de parler, et dont les faces sont inclinées l'une par rapport à l'autre, de 113° 5′ et 66° 5′.

Sa densité est de 2,264 ; c'est un corps tendre qu'on peut rayer avec l'ongle, ce qui fait qu'il ne peut servir pour les constructions. Les objets de luxe pour lesquels on l'emploie sont exposés à être rayés facilement.

Ce sel est peu soluble ; 100 parties d'eau en dissolvent seulement 0,23, c'est-à-dire qu'il faut 433 parties d'eau pour en dissoudre une de ce sulfate : cependant il forme ce qu'on appelle des

SCD Lyon 1

eaux séléniteuses ou eaux crues, comme celles des puits de Paris. Il est insoluble dans l'alcool et les acides. Quand donc on voudra se servir d'eau dans les analyses, et ne pas dissoudre le sulfate, il suffira d'ajouter à l'eau un peu d'alcool : on forme ainsi un liquide qui ne peut dissoudre ce sel. Sans cette précaution, l'eau entraînerait quelques parties de sulfate, et l'analyse serait inexacte.

Les lames transparentes que forme le sulfate de chaux, jetées sur des charbons incandescens, deviennent opaques ; elles décrépitent et prennent un volume plus considérable, en se détachant en couches extrêmement minces, mais sans consistance. Ce phénomène se produit à une température d'environ 130°. Dans cet état, il est anhydre et a acquis quelques propriétés particulières. Il est connu dans les arts sous le nom de plâtre cuit ou calciné, que l'on donne aussi à un sulfate de chaux mêlé de beaucoup de carbonate de chaux qui provient de la calcination de la pierre à plâtre, et qui a beaucoup plus de solidité que le plâtre pur.

SCD Lyon 1

On voit que dans ce sulfate l'eau remplit le vide qui se trouve entre les molécules : si on la lui fait perdre, on sent qu'il doit en être avide ; aussi la reprend-il peu à peu quand on le laisse exposé à l'air, ou qu'on le place dans l'eau. Il ne reprend pas la même forme qu'avant, mais, sous le rapport chimique, il devient exactement le même, et les molécules s'agrègent et présentent une matière d'une certaine consistance, connue sous le nom de *plâtre gâché*.

Le plâtre ordinaire est une matière qui pourrait être aussi pure que celle que nous faisons dans les laboratoires, mais elle renferme des substances qui ajoutent à ses qualités. Ce plâtre mis dans l'eau se prend en masse solide.

Exposé à une chaleur blanche, le sulfate de chaux se fond sans se décomposer, et donne une espèce d'émail ; présenté au chalumeau, il ne se fond qu'autant qu'on dirige le feu sur les parties latérales dont les surfaces sont moins unies que les parties planes du cristal.

Le sulfate de chaux se trouve dans la nature,

SCD Lyon 1

à l'état anhydre, mais avec des formes et des propriétés différentes; on le connaît sous le nom de *sulfate anhydre* ou *Karstenite*. Il se présente sous forme d'un prisme droit dont la base est un parallélogramme rectangle qui diffère peu du cube. Il est plus dur que le sulfate de chaux; il peut rayer le marbre : ainsi nous voyons que l'absence de l'eau détermine un changement de forme et de consistance; ce qui ne doit pas étonner, car l'eau joue un rôle important dans les composés. La densité de ce sel est aussi plus grande, car elle va à 2,98.

Le sulfate de chaux hydraté est abondant dans la nature; on le trouve en masses composées de petits cristaux et formant les pierres à plâtre; celui qu'on rencontre à Montmartre contient un peu de carbonate de chaux, et dans l'opération qu'on fait subir au plâtre pour lui faire perdre son eau, la température peut être quelquefois assez élevée pour que le carbonate de chaux se décompose en totalité ou en partie, et dans ce cas, on obtiendrait un mélange de plâtre et de

SCD Lyon 1

chaux. Ce plâtre commun prend plus de consistance et de dureté que le plâtre pur. On a dit que cette qualité était due à la chaux mise à nu; mais cela n'est pas prouvé, parce que la température nécessaire pour enlever l'eau au sulfate hydraté est bien inférieure à celle à laquelle la chaux se produit; au reste ce mélange donne une masse plus dure que si ce sulfate était parfaitement pur. Quand il est pur, il est plus blanc, plus fin; on s'en sert pour mouler des médailles. Les moules pour les statues, etc., sont faits avec du plâtre; il faut avoir soin de les enduire d'huile, afin que le plâtre qu'on veut mouler ne s'y attache pas. Je répète que l'on admet que le plâtre a plus de consistance quand il renferme un peu de carbonate de chaux.

On connaît, sous le nom d'*albâtre*, une variété de sulfate de chaux très tendre, et se travaillant facilement, au moyen duquel on fait un grand nombre de vases, de statues, etc. Cet albâtre est très différent de l'albâtre ancien qui est du carbonate de chaux.

SCD Lyon 1

Le sulfate de chaux, en raison de sa solubilité, se trouve répandu dans un grand nombre d'eaux; ainsi il y a peu de pays où l'on ne trouve des eaux séléniteuses, c'est-à-dire tenant de ce sel en dissolution. Ces eaux ne sont pas dangereuses, lorsqu'on n'en fait pas un grand usage; mais elles ne sont pas propres aux usages domestiques, comme, par exemple, au savonnage, car elles forment des grumeaux avec le savon. Toutefois cela n'a lieu que pendant un certain temps; car lorsque toute la chaux s'est combinée avec l'acide oléique du savon, l'eau est devenue pure. Elle n'est pas bonne non plus pour la cuisson des légumes; elle les durcit, et nous en verrons la raison par suite.

Les eaux de puits de Paris, outre ce sel, contiennent aussi du chlorure de calcium. On décèle la présence de la chaux par un oxalate, celle de l'acide sulfurique par un sel de baryte qui donne un précipité insoluble. Les eaux de la Seine contiennent peu de sulfate de chaux; celles du canal de la Villette en contiennent davantage, moins cependant que celles des puits.

SCD Lyon 1

Si l'on évapore ces eaux séléniteuses, on voit bientôt s'y former de petits flocons; on peut les goûter, on voit qu'ils sont sans saveur.

Le sulfate de chaux, sous le nom de *pierre à plâtre*, sert particulièrement aux constructions; il est employé aussi dans l'Agriculture, non comme engrais, car les engrais sont toujours des matières animales ou végétales; mais les végétaux, comme les animaux, ont besoin d'un certain stimulant, et c'est comme stimulant que ce sel paraît agir. Il est certain qu'en mettant du plâtre sur les prairies artificielles, la végétation devient plus active. Je vous rappelle ici ce que fit Franklin pour persuader aux Américains l'emploi du plâtre; il en répandit sur un pré dont l'herbe était encore courte, et y dessina ces mots: *effet du plâtre*. Au bout d'un certain temps, on s'aperçut que les parties qui avaient été recouvertes de plâtre avaient crû davantage; les Américains, convaincus par cette expérience, en font aujourd'hui un grand usage.

Mêlé avec de l'eau et de la gélatine, le plâtre

SCD Lyon 1

acquiert une grande consistance et forme ce qu'on appelle stuc. Quelquefois en formant ce stuc, on y mêle des couleurs variées, et l'on forme ainsi des marbres artificiels dont on se sert pour faire des colonnes. On reconnaît toujours ces faux marbres, car ils ne communiquent pas à la main ce froid que l'on ressent au contact du marbre naturel, ce qui indique que le stuc est moins bon conducteur du calorique; il est aussi moins dur; cependant il sert beaucoup.

On a imaginé, dans ces derniers temps, de se servir du sulfate de chaux pour apprêter les étoffes: j'indique ce moyen employé en Angleterre et encore peu connu en France. On prend pour cette opération du plâtre fin que l'on réduit en poudre, on le mêle ensuite avec de l'eau et de la gomme, puis on l'applique sur les étoffes, qui acquièrent par là plus de corps. J'ai vu de ces apprêts qui n'avaient pas encore été employés en France. Cette préparation serait préférable à celle que l'on fait par l'amidon, car celle-ci est plus coûteuse.

SCD Lyon 1

Quand du plâtre a été exposé à l'air, on dit qu'il s'est éventé: cela veut dire qu'il a repris de l'humidité. En effet, on sent qu'étant anhydre, il doit avoir de l'affinité pour l'eau, mais on peut toujours le rétablir en le faisant cuire de nouveau. Son affinité pour l'eau est telle, qu'en le plaçant sous la machine pneumatique, il dépouille entièrement l'air de son humidité.

Ce sel peut se combiner avec le sulfate de soude pour former la *Glaubérite*, que l'on trouve dans la nature. Cette combinaison a lieu à parties égales; elle est anhydre. On en rencontre en Espagne, à Villa Rubia. La glaubérite éprouve une altération à l'air, devient opaque et absorbe l'humidité.

Le sulfate de magnésie est connu depuis long-temps sous le nom de sel d'Epson, nom d'un lieu en Angleterre d'où on l'a tiré pendant long-temps; on le connaît aussi en pharmacie sous le nom de sel de Sedlitz. Il est formé d'un atome de magnésie, pesant 2,58353

SCD Lyon 1

Report. 2,58353

Un atome d'acide sulfurique, plus trois atomes d'eau. 5,01165

Atome de sel. . . . . 7,59518.

Ce sel cristallise en prismes droits à base carrée; il est ordinairement terminé par une pyramide à quatre faces, ou bien par un biseau à la face supérieure et à la face inférieure, mais placés en sens inverse l'un de l'autre.

La saveur de ce sel est légèrement amère, cependant elle n'est pas assez désagréable pour qu'on ne puisse l'employer en pharmacie. En raison de la quantité d'eau qu'il renferme, ce sel éprouve la fusion aqueuse, puis se dessèche, et peut ensuite éprouver la fusion ignée sans se décomposer. Il est soluble dans l'eau. A 14°,6, 100 parties d'eau dissolvent 103,7 de ce sel; à 40°,1, elles en dissolvent 212°, et à 97°,12, elles en dissolvent 644,4 parties. On voit donc que sa solubilité augmente avec la température.

Parmi les sulfates que nous venons d'exa-

SCD Lyon 1

miner, le sulfate de magnésie est le premier qui ne donne pas de sulfure quand on le calcine avec du charbon; il donne dans ce cas de la magnésie et du soufre; mais si l'on place du sulfate de magnésie dans un creuset brasqué et qu'on l'expose à une haute température, on obtient bien de la magnésie, mais seulement 2,786, et l'on obtient en même temps 2,14 de sulfure de magnésium, mais sans proportion. On trouve ce sel dans les eaux minérales, à Epsa en Angleterre, à Sedlitz; on l'en retire par l'évaporation.

A Manchester, en Angleterre, on l'obtient en traitant par l'acide sulfurique des pierres qui contiennent beaucoup de carbonate de magnésie. L'eau de la mer contient 464 millimes de ce sel: ainsi l'on conçoit qu'on en peut trouver des quantités considérables dans certains sels tirés des eaux de la mer, surtout dans ceux provenant des dernières évaporations des mêmes eaux. On a vu des sels qui en contenaient jusqu'à 8 centièmes. Ce sont particulièrement des sels de Portugal.

SCD Lyon 1

Les sels venant des côtes de France en contiennent moins.

Le sulfate de magnésie présente un résultat singulier que M. Mittscherlich vient de remarquer. En faisant chauffer lentement des cristaux de sulfate de magnésie dans l'alcool, et le portant jusqu'à l'ébullition, ce sel devient opaque, puis si l'on brise le cristal on s'aperçoit qu'il se divise en cristaux d'une forme différente de celle du cristal principal, c'est-à-dire que, sous l'influence de la chaleur, les molécules du sulfate de magnésie se sont arrangées d'une autre manière. M. Mittscherlich a cité d'autres sels qui sont dans le même cas.

Pour généraliser ce résultat, on peut dire qu'un corps à l'état solide, placé dans des circonstances différentes, peut prendre des formes différentes, sans passer par la liquidité. On connaissait déjà des corps qui présentaient ce phénomène : le sucre d'orge, par exemple, devient opaque quand il demeure exposé à l'air.

Le sulfate de magnésie et en général les sels

SCD Lyon 1

de magnésie, peuvent se joindre à d'autres sels pour former des composés doubles; avec la soude, d'atome à atome et six atomes d'eau; avec le sulfate d'ammoniaque, encore d'atome à atome, et huit atomes d'eau. Ces sels ne sont pas employés.

Nous passons à un sel important par son emploi et ses formes, je veux dire au sulfate d'alumine. On peut former ce sel immédiatement avec l'alumine pure et l'acide sulfurique.

Un atome d'acide.	5,01165
Un d'alumine.	2,14111
	7,15276.

Il renferme six atomes d'eau; c'est là le sulfate que nous regardons comme neutre, quoiqu'il ait une réaction acide. Il cristallise, mais avec des formes peu déterminées, en petites lames nacrées.

Sa saveur est douceâtre, et paraît sucrée, mais elle est ensuite astringente. Sa solubilité est assez grande; à la température ordinaire, l'eau en

SCD Lyon 1

prend la moitié de son poids. Exposé à la chaleur du rouge blanc, il se décompose complètement. On obtient de l'acide sulfureux, un peu d'acide sulfurique qui se dégage sans être décomposé, du gaz oxigène, et l'alumine reste pure. On peut donc se procurer l'alumine par ce moyen; mais nous verrons cela d'une manière plus particulière avec l'alun à base d'ammoniaque.

Ce sel est susceptible de perdre une portion de son acide, pour former un sous-sel qu'on obtient en prenant une dissolution de sulfate et y versant une certaine quantité d'ammoniaqne. Celle-ci enlève les $\frac{2}{3}$ de l'acide, et il reste un sel blanc qui se précipite, et qui est $\frac{1}{3}$ sulfate d'alumine. Si on le dessèche, on trouve qu'il renferme trois atomes d'eau. Ce sel se rencontre dans la nature. On avait trouvé à Halle, en Saxe, une matière blanche que l'on avait crue être de l'alumine pure; mais on a reconnu que ce n'est qu'un sous-sel; on la trouve aussi à New-haven près Brighton, en Angleterre, sous forme de petits rognons.

SCD Lyon 1

Vu à la loupe, il paraît cristallisé; on l'écrase facilement. L'analyse, telle que je viens de la donner, en a été faite en Allemagne.

Le sulfate d'alumine peut se combiner avec plusieurs sels, pour former des sels doubles, connus sous le nom d'aluns. On doit comprendre sous ce nom, qui est fort ancien, plusieurs corps différens qui renferment un élément commun, et qui sont destinés au même usage.

En versant dans du sulfate d'alumine en dissolution concentrée, une dissolution aussi concentrée de sulfate de potasse (je commence par celui-ci), il se forme un précipité qui est le sel double que nous cherchons et que nous nommons alun. Ce sel, que l'on trouve dans la nature, nous offrira la composition suivante :

Un atome sulfate de potasse, égale.	10,91081
Trois atomes sulfate d'alumine . . .	21,45818
	32,36909
A cela j'ajoute 24 atomes d'eau. . .	26,99510
Atome du sel.	59,36419

SCD Lyon 1

Ce nombre forme une molécule d'alun qui, comme on voit, est très compliquée; elle renferme la moitié de son poids d'eau. Ce sel cristallise d'une manière très régulière, sous forme de beaux octaèdres. C'est le sel qu'on fait cristalliser le mieux dans les laboratoires. On peut nourrir les cristaux d'après la méthode que j'ai indiquée. On peut l'obtenir en masses volumineuses qui ont jusqu'à un décimètre de côté. La saveur de ce sel est astringente; il entre dans sa composition du sulfate d'alumine qui a une réaction acide. Cette réaction se trouve conservée dans le composé double: en général, les sels composans portent leur propriété dans les composés; car il n'y a pas saturation. Ce sel est soluble dans l'eau, mais en quantité variable en raison de la température. A 5°, 100 parties d'eau en dissolvent 8,5, et à 100°, elles en prennent 133. On conçoit qu'en refroidissant, il doit s'en déposer beaucoup. Exposé à la chaleur, il éprouve la fusion aqueuse. (Toutes les fois qu'un sel contient de l'eau, il subit la fusion aqueuse, partielle ou totale.) Dans

SCD Lyon 1

cet état, l'alun ne se fond pas complètement. Si l'on élève la température, il se boursouffle et présente une matière poreuse, connue en pharmacie sous le nom d'alun calciné; il peut se dissoudre dans l'eau, mais il lui faut du temps. Si l'on continue de chauffer l'alun, il se décompose.

Voici le résultat de cette décomposition. Nous avons du sulfate de potasse et du sulfate d'alumine: or, le premier n'éprouve pas d'altération; mais le sulfate d'alumine peut se décomposer, et donne pour produit de l'acide sulfureux, de l'oxigène, et de l'alumine qui reste mêlée avec le sulfate de potasse. On peut ensuite séparer l'alumine: mais il ne faut pas trop chauffer; car le sulfate, en raison de son affinité pour l'alumine, se décomposerait au moins en partie. L'alun chauffé avec les corps combustibles, particulièrement avec le charbon, donne un composé connu sous le nom de *phosphore de Humbert;* produit fort remarquable, et surtout à l'époque de sa découverte. On prend de l'alun dont nous venons de parler, de l'alun à base de potasse; on le mêle

SCD Lyon 1

avec une matière végétale : on pourrait se servir de charbon très divisé, mais on trouve cette condition mieux remplie avec la farine, le sucre, qui, en se décomposant, laissent le charbon dans un grand état de division.

On mêle trois parties d'alun avec une partie de farine ; et comme la matière se boursouffle, si on la plaçait immédiatement dans un matras, celui-ci serait brisé ; il faut avoir soin de faire dessécher le mélange avant de l'y introduire. On obtient une masse que l'on réduit en poudre et qu'on verse dans un matras que l'on a soin de bien luter et que l'on fait repasser dans un creuset rempli de sable ; on chauffe jusqu'au rouge : l'alun se décompose ; la matière végétale agit sur l'acide sulfurique par son charbon, qui absorbe l'oxigène pour former de l'acide carbonique, et l'on obtient un sulfure. Le sulfate d'alumine se décompose parfaitement, car l'alumine n'a point d'affinité pour le soufre : l'acide sulfurique sera donc détruit, et la potasse deviendra potassium. Mais il faut remarquer que, puisque nous avons 3 atomes

SCD Lyon 1

de sulfate d'alumine contre 1 atome de sulfate de potasse, nous aurons 4 atomes de soufre qui pourraient être retenus par le potassium, lequel peut même former un sulfure plus compliqué; il paraît que quand on chauffe très fortement, il y a une portion de soufre qui se volatilise. Le mélange, trop ou trop peu calciné, donne un mauvais résultat. On remarque, en effet, dans le pyrophore bien fait, une combustion qui ressemble à celle du soufre : il faut arrêter l'opération quand il se produit une flamme bleue; toutefois il faut la laisser persister quelques instans. Cette flamme est produite par l'oxide de carbone qui brûle, et si l'on continuait l'opération, on chasserait l'excédant du soufre; on approche donc une bougie du col du matras, et l'on voit si le gaz s'enflamme et si la flamme persiste; on bouche ensuite le matras avec un bouchon. Le pyrophore se présente sous la forme d'une masse noire; au contact de l'air, il y a combustion.

Il s'agit de concevoir l'inflammation. Nous considérons ce corps comme formé de sulfure de

SCD Lyon 1

potassium contenant plusieurs atomes de soufre, et mélangé avec de l'alumine très divisée et du charbon en excès. Ce corps étant placé dans du gaz oxigène sec ou dans l'air atmosphérique sec, ne s'enflamme pas ; pour qu'il prenne feu, il faut que l'air soit humide : ainsi l'eau joue un grand rôle dans ce phénomène. Qu'arrive-t-il alors ? Nous avons du sulfure de potassium ; on sait qu'au contact de l'air humide, il brûle facilement : voilà donc un dégagement de chaleur considérable produit. D'un autre côté, nous avons du charbon et du soufre, corps très combustibles ; en sorte que ces corps et le sulfure lui-même prennent feu : il faut donc que l'inflammation ait lieu à la faveur du charbon et du soufre en excès.

On avait supposé que le corps très divisé pourrait déterminer la condensation de l'air et produire de la chaleur, en sorte que ce phénomène serait analogue à beaucoup d'autres. Mais comme l'eau est ici un corps tout-à-fait indispensable, on ne peut plus admettre que l'inflammation soit produite par la condensation de l'oxigène ; cela

SCD Lyon 1

tient à la décomposition de l'eau. Jetez dans l'eau le pyrophore, il brûle de suite, et l'on n'a plus qu'un mélange de charbon et d'alumine.

Nous venons de parler de l'alun à base de potasse; on peut aussi avec la soude faire un alun d'une composition atomistique semblable, sauf une légère différence qui peut tenir à l'imperfection des analyses, car on a trouvé 26 atomes d'eau au lieu de 24. M. Berzelius le considère comme semblable : nous suivrons son opinion. Il est plus soluble que l'autre; 100 parties d'eau en peuvent dissoudre 110 parties à la température de 16°.

Il a la propriété de s'effleurir facilement. Comme il est plus soluble, on le purifie moins facilement, et c'est pour cela qu'on ne le trouve pas dans le commerce. On pourrait cependant en faire, car la soude revient à meilleur marché. Il renferme 26 proportions d'eau. Il existe un autre alun que l'on prépare maintenant très bien à Paris; autrefois on le tirait des États du pape, mais M. d'Arcet est parvenu à le fabriquer. Cet alun est connu

SCD Lyon 1

sous le nom d'alun de Rome ; il cristallise en cubes, n'est pas très transparent : il semble que l'alumine n'y soit pas en combinaison parfaite. Il était autrefois recherché pour les teintures, parce qu'il donnait des résultats qu'on ne pouvait pas obtenir avec les autres aluns : cela tenait à ce que ceux-ci renfermaient du fer ; mais à présent on ne fait plus de différence. Cependant quelques fabricans peu instruits l'emploient encore de préférence par routine ; en sorte que, pour le rendre exactement semblable, on avait imaginé de le colorer en rose comme l'alun de Rome, qui doit cette couleur à un peu d'oxide de fer qui n'y est retenu que mécaniquement. Cet alun de Rome présente une propriété singulière quand on cherche à le dissoudre : si l'on opère à froid, il se conserve ; si l'on opère à 45 ou 50°, il se décompose en donnant de l'alun octaèdre et de l'alumine qui se sépare. On pourrait le faire dans les fabriques ; car s'il doit sa qualité à l'excédant de base qu'il renferme, on peut faire mieux que celui de Rome ; car l'alun ordinaire a la propriété

SCD Lyon 1

de dissoudre un excédant d'alumine. Ainsi, si je prends une dissolution d'alun, que je fasse chauffer et que j'ajoute de la potasse, elle va précipiter de l'alumine; mais l'alun peut dissoudre ce précipité, en sorte que nous pouvons obtenir avec l'alun ordinaire des aluns renfermant un excédant d'alumine.

Il y a un autre alun qu'on nomme insoluble, qui se présente dans la nature, et qu'on produit involontairement dans les fabriques. On cherche à éviter sa formation, car il donne lieu à des pertes; on peut le produire en prenant de l'alun en dissolution, et y versant de l'ammoniaque ou de la potasse : une portion d'alumine est précipitée; elle est ensuite dissoute par l'alun. Si l'on fait ensuite évaporer ou qu'on laisse reposer, il se forme un dépôt qu'on peut laver sans le dissoudre, et qui a l'apparence d'une matière terreuse; il est composé comme suit :

Un atome de $\frac{1}{3}$ sulfate d'alumine;
Un atome de sulfate de potasse;
Trois proportions d'eau.

SCD Lyon 1

D'après cela, on peut rendre raison des phénomènes qui se présentent lorsqu'on chauffe cette matière; car à une certaine température, l'eau se dégage, et la nature du composé se trouve changée: la matière qui était tout-à-fait insoluble, une fois qu'elle a été chauffée et qu'elle a perdu son eau, devient soluble et l'on trouve de l'alumine en excès. Ce sel, comme je l'ai dit, se trouve dans la nature; c'est lui qui forme la fameuse roche de la Tolfa. Cette mine est si dure, qu'il faut l'exploiter avec la poudre; mais elle contient des substances étrangères. Exposée à la chaleur du rouge obscur, elle perd son eau, puis s'effleurit si on l'expose à l'air, et il se forme de l'alun qu'on dissout par le lavage. En faisant évaporer, on obtient l'alun pur. On a découvert une mine de ce sel dans le Mont d'Or; mais le lieu étant peu accessible, on ne peut l'exploiter avec avantage, tandis qu'on forme facilement l'alun avec ses élémens constituans.

On peut obtenir l'alun en traitant des argiles,

SCD Lyon 1

qui ne sont autre chose que des mélanges de silice et d'alumine, au moyen de l'acide sulfurique.

On forme aussi de l'alun en faisant effleurir à l'air des argiles pyriteuses que l'on trouve dans la Picardie. On les abandonne au contact de l'air: le soufre se change en acide sulfurique, l'alumine prend une portion de cet acide et forme du sulfate d'alumine; en sorte qu'en lessivant au bout d'un ou deux mois de séjour à l'air, on a du sulfate de fer et du sulfate d'alumine. En faisant évaporer, on obtient une cristallisation très notable de sulfate de fer, et les eaux-mères contiennent le sulfate d'alumine, avec un peu de sulfate de fer; on traite ces eaux-mères par le sulfate de potasse ou le sulfate d'ammoniaque pour avoir l'alun.

L'alun a d'autant plus de valeur qu'il est plus pur. La manière la plus convenable de le purifier est de ne pas faire de dissolution trop concentrée. On a trouvé que si l'on a de l'alun un peu impur, qu'on en dissolve une partie et qu'on fasse cris-

SCD Lyon 1

talliser, on obtient un sel qui est sensiblement exempt de fer.

Remarquons, relativement à la purification de ce sel, que le fer a la même affinité pour les acides, que l'alumine; mais que quand ce métal est porté au maximum d'oxidation, il ne se dissout plus aussi facilement, en sorte qu'il s'en sépare une partie de la dissolution, et alors par la cristallisation, l'alun peut être séparé de ce qui reste.

L'alun à base d'ammoniaque a la même composition atomique que celui de potasse; il cristallise exactement de la même manière: exposé à l'action de la chaleur, il se décompose en entier, parce que les deux sulfates qui le forment par leur réunion ne peuvent résister à l'action de la chaleur. Il se dégage de l'oxigène, du gaz sulfureux, de l'ammoniaque, du sulfate acide d'ammoniaque, et il reste de l'alumine pure: c'est un moyen que j'ai indiqué depuis long-temps pour obtenir cet oxide.

On prépare souvent en fabrique de l'alun à base

SCD Lyon 1

d'ammoniaque, mais rarement isolé; on emploie très fréquemment pour breveter les dissolutions de sulfate d'alumine, des mélanges de sulfate de potasse et de sulfate d'ammoniaque, de sorte que les aluns du commerce sont souvent du mélange de ces deux aluns.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Sulfate de glucine. — Sulfate de manganèse. — Persulfate ou sulfate rouge. — Son emploi comme réactif. — Sulfate de manganèse et de potasse, et de manganèse et d'ammoniaque du même système cristallin que l'alun. — Sulfate de zinc. — Sa préparation dans les arts par le grillage du sulfure. — Purification du sulfate de zinc. — Sulfate d'oxidule de fer. — Préparation de l'acide sulfurique anhydre ou acide glacial du Nordhausen.—Du colcothar.—Sulfate basique. — Sulfate de deutoxide. — Sulfate de peroxide. — Sulfate basique. — Sulfate de cobalt. — Sulfates doubles de cobalt et de potasse ou de soude. — Sulfate de cuivre. — Sa préparation par divers procédés. — Sulfate basique. — Sulfate de nickel. — Sulfate double de nickel et de potasse. — Sulfate de plomb. — Sulfate basique. — Sulfate de protoxide de mercure. — Sulfate de deutoxide. — Sulfate basique ou turbith minéral. — Sulfate d'argent. — Caractères génériques des sulfites.

Il nous reste encore dans le genre des sulfates beaucoup d'espèces à examiner; mais le temps nous presse : nous les parcourrons avec rapidité.

La glucine forme avec l'acide sulfurique un sel neutre. Quand il est solide, il a une saveur douce

SCD Lyon 1

sucrée; ce sel se décompose par l'action de la chaleur, et la glucine reste pure.

Le manganèse forme un sel qui, à l'état cristallin, renferme quatre atomes d'eau. (Nous entendrons toujours par sel neutre, un sel formé d'atome à atome; il ne sera pas nécessaire de répéter cette formule: j'indiquerai seulement la quantité d'eau, qui est une chose importante.)

On peut obtenir ce sulfate de diverses manières: on peut traiter par l'acide sulfurique du carbonate de manganèse qui se dissout facilement; mais ordinairement on se sert du protoxide de manganèse qui se dissout mal dans l'acide, en sorte qu'il faut alors enlever un atome d'excédant d'oxigène. On peut pour cela calciner, mais on ne ramène l'oxide qu'à un état intermédiaire. Si l'on fait immédiatement le mélange de l'oxide et de l'acide et qu'on chauffe, l'acide sulfurique détermine l'expulsion de l'oxigène: on obtient dans ce cas du gax oxigène qui se dégage. Scheèle, qui le premier a fait connaître les propriétés du manganèse, se servait, pour obtenir ce sel, d'une substance végétale. La substance se

SCD Lyon 1

décompose en s'emparant de l'oxigène; il se produit de l'oxide de carbone, et l'on a le manganèse à l'état de protoxide, pouvant se dissoudre dans l'acide sulfurique.

Le sulfate de manganèse est décomposé facilement par l'hydrogène; dans ce cas, on obtient de l'eau formée par une portion d'oxigène de l'oxide, en sorte qu'il se dégage de l'acide sulfureux, et l'oxide est réduit en partie; il se forme ce qu'on peut appeler de l'oxisulfure. Ici cet oxisulfure est formé d'un atome de protoxide de manganèse et d'un atome de sulfure. On forme avec le peroxide un sulfate qu'on ne peut pas faire cristalliser, mais dont nous parlerons, car il sert de réactif. Il faut, pour réussir, prendre l'oxide de manganèse dans un état de ténuité extrême; il faut employer celui qu'on obtient par des moyens chimiques: on le met dans de l'acide sulfurique concentré, et l'on chauffe très peu. La dissolution a une teinte rouge. En chauffant, l'oxide se combine avec l'acide sulfurique; on verse de l'eau peu à peu, et l'on obtient une dissolution d'une couleur foncée et très acide. On

SCD Lyon 1

ne peut pas dire qu'elle soit saturée, en sorte que c'est un sulfate de manganèse avec un grand excès d'acide. Quand on mêle avec ce sel des acides qui ne sont pas saturés d'oxigène, comme les acides nitreux, sulfureux, etc., ils passent à l'état d'acide sulfurique, nitrique, et le sel de manganèse à l'état de protoxide ; les sulfites et nitrites agissent de même.

Ce sulfate de manganèse est remarquable par la propriété qu'il a de se combiner avec le sulfate de potasse et d'ammoniaque, pour former une sorte d'alun, c'est-à-dire un sel qui cristallise sous forme octaédrique comme l'alun; mais celui-ci est coloré en violet, en raison du peroxide de manganèse. On ne peut appeler ce sel alun, car l'alun est caractérisé par la présence de l'alumine; mais l'on peut dire au moins que ce sont des substances isomorphes.

Le zinc forme avec l'acide sulfurique un sel connu dans le commerce sous le nom de vitriol blanc, qui renferme 7 proportions d'eau pour 1 d'acide et 1 de base. Il cristallise bien en prismes à base carrée, terminés par une pyramide

SCD Lyon 1

à quatre faces, comme le sulfate de magnésie. La comparaison de ces deux sels a montré qu'ils sont identiques quant à la forme : ainsi la magnésie et l'oxide de zinc sont des bases isomorphes. La différence n'est que dans les élémens ; mais comme ce sont des bases composées atomiquement de la même manière, il en résulte des sels tout-à-fait semblables. Le sulfate de zinc a une saveur particulière ; l'eau en dissout $\frac{4}{10}$ de son poids ; on le fait cristalliser par une évaporation spontanée : en raison de la grande quantité d'eau qu'il renferme, il éprouve la fusion aqueuse, se dessèche, puis se décompose en donnant 2 volumes de gaz sulfureux contre 1 d'oxigène, et de l'oxide de zinc ; il est inaltérable à l'air. Ce sel, exposé à une chaleur rouge avec l'hydrogène, est ramené à l'état d'oxisulfure, mais sans proportions déterminées. On trouve ordinairement ce sel dans le commerce sous formes de pains ou de masses ; on le rencontre dans la nature, mais rarement. Nous allons voir comment on le purifie. Il y a plusieurs moyens d'obtenir ce sel : le plus simple est de traiter immédiatement le zinc par l'acide

SCD Lyon 1

sulfurique ; le zinc décompose l'eau avec facilité ; l'hydrogène se dégage, et l'on obtient le sulfate. C'est là le moyen le plus simple ; il est peu coûteux. On le prépare aussi par un autre procédé applicable à plusieurs sulfates, je veux dire par le grillage.

Quand on grille du sulfure de zinc, ce métal s'oxide, et le soufre passe en partie à l'état d'acide sulfureux qui se dégage, et en partie à l'état d'acide sulfurique ; en sorte que dans cette opération, il se produit ordinairement de l'acide sulfureux et du sulfate. Si l'on prend cette masse, qu'on la traite par l'eau, on dissout du sulfate neutre qu'on fait cristalliser. Ce sulfate contient particulièrement beaucoup de fer à l'état de protoxide que l'on ne peut séparer par cristallisation ; car le protoxide de fer peut rester en combinaison, attendu que ces deux bases ont une affinité à peu près égale pour les acides. Or, toutes les fois que les oxides neutralisent également bien les acides et forment des composés solubles, ils ne peuvent s'exclure l'un l'autre. On pourrait le faire s'ils n'étaient pas également solubles ; mais

SCD Lyon 1

les oxides dont nous parlons sont tous deux solubles, et par là ils agissent de même.

Mais voici une règle d'après laquelle on pourra déterminer la séparation : les diverses bases ne neutralisent pas également les acides, comme l'alumine, par exemple, dont les sels conservent une réaction acide ; en sorte que si nous prenons d'une part l'alumine, et d'autre part la magnésie aussi insoluble, mais qui neutralise parfaitement, que nous ajoutions de la magnésie au sel d'alumine qui est acide, elle va s'emparer de cet acide et formera un peu de sulfate de magnésie ; une portion d'alumine sera précipitée, et la magnésie s'emparera d'un nouvel excédant d'acide ; en sorte que, de proche en proche, la dissolution sera complète. Nous sommes sûrs, en général, de décomposer tous les sels d'alumine par la magnésie, par cela seul que celle-ci forme des sels neutres, tandis que l'alumine forme des dissolutions acides.

Je prends un autre exemple, le peroxide de fer, qui neutralise encore plus mal. Je mets de l'alumine dans une dissolution de sulfate de ce peroxide ; il va se passer la même chose que dans

SCD Lyon 1

l'expérience précédente : une portion de fer sera précipitée, et la décomposition continuera.

Ainsi je suppose qu'on connaît les propriétés de neutralisation des oxides : si l'on met sur une même ligne tous ceux qui neutralisent parfaitement, sur une autre ligne ceux qui neutralisent moins bien, ainsi de suite; je donne pour principe simple qu'on peut retenir, que si l'on prend dans cette série un oxide quelconque, on sera sûr de le chasser par un oxide qui neutralisera mieux que lui.

Revenons à l'application que nous voulions faire du grillage à la purification du sulfate de zinc. Ce sel neutralise bien; si nous suroxidons le fer par une légère calcination, il neutralisera moins bien, et l'oxide de zinc entrera en dissolution et chassera l'oxide de fer, en sorte qu'en filtrant nous aurons le sulfate de zinc. On fait usage de ce moyen dans les arts. Le sulfate de cuivre se purifie de la même manière : j'indique ceci pour ne plus y revenir.

J'ai ici du sulfate de zinc qui est blanc et paraît pur; cependant je vais y découvrir du sulfate

SCD Lyon 1

de fer par le cyanoferrure de potassium qui forme un précipité bleu, et décèle ainsi la présence du fer. S'il n'y avait pas de fer dans la dissolution, le précipité serait blanc. Je ne donne pas ici tous les caractères; car, après avoir parcouru les différens corps, nous donnerons les caractères qui dépendent des bases.

Nous pouvons prendre ce même sulfate de zinc et y ajouter de l'hydrate de zinc, qui peut être pur ou impur: le liquide va devenir jaune par la présence du fer. L'action de la chaleur favorise encore la précipitation du fer; nous pouvons filtrer, et nous verrons que le liquide obtenu ne renfermera plus de fer. Ainsi, au moyen de l'hydrate de zinc, on peut purifier le sulfate de zinc.

On peut aussi obtenir immédiatement le même effet en versant un alcali qui précipite les deux oxides, mais qui peut redissoudre l'oxide de zinc.

Le fer forme plusieurs sulfates; l'acide sulfurique en contact avec le fer et l'eau donne lieu à un dégagement d'hydrogène : quand il est concentré et que l'on fait chauffer, il se dégage de l'acide sulfureux.

SCD Lyon 1

Le sulfate de fer, dans son état de pureté, cristallise dans des circonstances ordinaires, sous forme d'un prisme rhomboïdal oblique donnant 80° $\frac{1}{2}$ et 99° $\frac{1}{2}$, et dans ce cas il renferme 6 proportions d'eau; il peut aussi cristalliser en élevant la température, mais avec des formes différentes. Il se distingue facilement des autres sels par une saveur particulière qu'on appelle ferrugineuse, bien caractérisée. Ce sel est soluble environ dans les trois quarts de son poids d'eau à l'ébullition, et dans le double de son poids à la température ordinaire; il cristallise bien par refroidissement; l'alcool ne le dissout pas, non plus que l'acide sulfurique concentré; en sorte que si l'on ajoute à une dissolution de sulfate de fer de l'acide sulfurique concentré, on détermine un précipité; il y a élévation de température assez grande; le liquide se trouble, puis donne un dépôt blanc qui est un sulfate anhydre, moins les 6 proportions d'eau. Ce sel, exposé à la chaleur, se fond dans son eau de cristallisation, se dessèche, perd sa couleur verte, et en prend une d'un blanc sale : c'est un sulfate protoxide an-

SCD Lyon 1

hydre ; en le remettant dans l'eau, il reprend sa couleur. Il y a beaucoup de sels incolores étant anhydres, qui prennent une couleur lorsqu'ils sont combinés avec l'eau. Le sulfate de cuivre présente une propriété analogue. Une fois qu'on l'a desséché, si l'on continue à chauffer, il se décompose en donnant divers produits : le protoxide passe à l'état de peroxide, forme une matière d'un rouge brun variable en raison de l'intensité de la chaleur à laquelle il a été exposé, car il peut finir par prendre la couleur violet foncé quand la calcination est poussée jusqu'au blanc. Quand on ne pousse qu'au rouge, on obtient la matière nommée colcothar, qui est le peroxide de fer qui reste. On a de l'acide sulfureux, un peu d'oxigène et beaucoup d'acide sulfurique anhydre ; car ce dernier acide est obtenu par la décomposition des sulfates anhydres par la chaleur. En sorte que, si l'on chauffe au rouge obscur, l'oxide va passer à l'état de peroxide ; et, dans ce cas, l'acide sulfurique se décompose et fournit une portion de son oxigène : on a un sulfate de peroxide ; mais comme on a augmenté

SCD Lyon 1

l'oxidation sans augmenter la quantité d'acide, il se forme un sous-sel. Il faudrait donc, d'après la loi, 1 $\frac{1}{2}$ d'acide sulfurique; mais on n'a toujours qu'un atome, et même on a moins; en sorte que c'est véritablement un sous-sel, qui, si l'on ne va pas trop loin, est $\frac{1}{3}$ persulfate. Si l'on continue de chauffer, l'acide sulfurique se dégage en partie en gaz sulfureux et en gaz oxigène; mais on n'a pas le même rapport, car une portion d'oxigène a été retenue par l'acide sulfurique: c'est par ce moyen qu'on obtient l'acide sulfurique fumant. On doit à M. Bussy un mémoire sur ce sujet, où il a bien éclairci cette question. Ce mémoire se trouve dans les Annales de Physique et de Chimie, tome XXVI, page 410.

Cet acide donne des fumées plus épaisses que celles de l'acide hydrochlorique concentré; il se distingue de l'acide sulfurique, par sa grande volatilité. On peut aussi l'obtenir à l'état solide; il a une grande affinité pour l'eau, bien plus grande que celle de l'acide sulfurique ordinaire. Il sert à dissoudre l'indigo. On peut le préparer en recueillant dans de l'acide sulfurique les pro-

SCD Lyon 1

duits de la distillation du sulfate de fer dont nous avons parlé précédemment.

Le colcothar s'emploie dans la peinture et pour polir les glaces. Pour que cette matière polisse mieux, il importe de ne pas trop calciner, de lui laisser une certaine quantité d'acide : cela a long-temps été un secret.

Le sulfate de protoxide de fer, exposé à l'air à la température ordinaire, s'altère peu à peu, se couvre d'une matière ochreuse. S'il est en dissolution, il se décompose aussi, et tapisse le vase d'une couche ochreuse; en un mot, ce sel s'altère assez facilement à l'air : le fer absorbe l'oxigène et passe à l'état d'oxide intermédiaire, ou de cet oxide formé de 2 atomes de peroxide et à 1 de protoxide; dès qu'il y a suroxidation, il n'y a plus assez d'acide pour retenir l'oxide de fer qui se précipite. Ce précipité n'est pas de l'oxide de fer pur; car cet oxide a la propriété de former des sous-sels; cela même est général avec les bases insolubles. Ainsi nous obtenons $\frac{1}{3}$ persulfate. Bien entendu que si l'on voulait représenter la composition du sel par des nombres, il fau-

SCD Lyon 1

drait prendre 3 atomes de peroxide de fer, 1 atome $\frac{1}{2}$ d'acide sulfurique ; ce serait l'atome simple, correspondant à 1 $\frac{1}{2}$ d'oxigène. Il reste un liquide d'un rouge jaune qui, tant qu'il n'a pas été trop long-temps exposé à l'air, renferme l'oxide intermédiaire caractérisé par le précipité vert qu'il donne quand on y ajoute un alcali. On a considéré cet oxide intermédiaire, plutôt comme composé de peroxide et d'oxide.

On peut aussi obtenir un demi-sous-sulfate.

Le sulfate de fer, par son altération à l'air, donne naissance à divers produits qu'il faut connaître, car ce sel est employé dans les arts.

En dissolution, ou même à l'état solide, il absorbe l'oxigène de l'air et forme un sous-sel, qui est $\frac{1}{3}$ persulfate, et il reste en dissolution une combinaison d'acide sulfurique et d'oxide de fer qui peut être détruite par l'alcool et décomposée en sulfate de protoxide de fer et en sulfate de peroxide.

Le sulfate de fer, traité par divers moyens, comme par l'acide nitrique ou le chlore, va changer de nature et passer au *maximum* d'oxidation;

SCD Lyon 1

en sorte que nous avons à nous occuper du sulfate formé par l'acide sulfurique et le peroxide de fer. Ce sel s'obtient directement en prenant l'acide sulfurique ordinaire et le mettant en contact avec le peroxide de fer, ce même colcothar que nous avons obtenu, et l'on forme une masse blanche, surtout si l'acide sulfurique était concentré, mais qui, dissoute dans l'eau, la colore en jaune rougeâtre. Pendant la combinaison, la masse s'échauffe, et l'on ne peut faire cristalliser, car il est acide.

On peut aussi l'obtenir en traitant le sulfate par l'acide nitrique. Si l'on porte à une température de 150°, on aura, en dernier résultat, tout l'acide sulfurique qui sera resté, plus l'atome de peroxide de fer. Si l'on traite par ce moyen, il y aura assez d'eau pour dissoudre; mais si l'on traite par l'eau, il se fait un partage, on obtient un sulfate neutre, et il reste un sel qui est le véritable sous-sel $\frac{1}{3}$ sulfate de peroxide.

Ce sel est très acide et astringent; on le distingue des autres sulfates, par la propriété qu'il a de donner du bleu avec le cyanoferrure de

SCD Lyon 1

potassium, tandis que l'autre ne donne qu'un précipité blanc, susceptible de devenir bleu par l'action de l'air.

On peut le ramener à l'état de sulfate de protoxide par l'hydrogène sulfuré. Il va se produire du sulfate de protoxide de fer; le liquide se troublera. Tous les oxides de fer sont ramenés au minimum d'oxidation par l'hydrogène sulfuré: la transparence de la liqueur est troublée dans ce cas par le soufre en dissolution.

Le sulfate de peroxide finit par se décomposer à la chaleur, et donne des résultats analogues à l'autre.

On peut aussi décomposer par l'hydrogène et à la chaleur rouge, les divers sulfates, en faisant passer un courant de gaz hydrogène sec dans un tube où l'on a placé ces sels. L'hydrogène enlève l'oxigène à l'oxide et à l'acide; il se produit de l'acide sulfureux; ce n'est qu'à la fin que l'on obtient de l'hydrogène sulfuré. On obtient $\frac{1}{2}$ sulfure, composé d'un atome de soufre et deux atomes de métal. On obtient même $\frac{1}{4}$ sulfure en formant le $\frac{1}{2}$ sous-sulfate, le desséchant et

SCD Lyon 1

décomposant par l'hydrogène. Ce sont de nouveaux sulfures qui ne s'étaient pas encore présentés.

Le persulfate de fer a la propriété de se combiner avec le sulfate d'ammoniaque et de potasse, et de donner un sel cristallin qui a la forme de l'alun. Je dois remarquer que le fer, qui donne par lui-même des sels colorés, produit des sels doubles incolores avec l'ammoniaque et la potasse.

Je ne m'arrête pas sur le sel formé par le deutoxide de fer et l'acide sulfurique; on peut l'obtenir cependant, suivant M. Berzelius.

Le cobalt forme avec l'acide sulfurique un sel qui contient six proportions d'eau : il cristallise sous forme de prismes rhomboïdaux obliques; il est soluble. Ce sel, décomposé par l'hydrogène, donne un oxisulfure. Le cobalt peut former des sels doubles avec les sulfates de potasse, de soude, d'ammoniaque; il donne des composés moins solubles en général que les sulfates simples, en sorte que ces sels donnent un moyen de purification.

SCD Lyon 1

Je viens au sulfate de cuivre, connu depuis les temps les plus anciens. Dans le commerce, il porte le nom de couperose bleue, vitriol bleu; il contient six proportions d'eau. Il se présente sous forme de prismes obliques, à base oblique, dont les angles sont d'environ 124°, 50° et 55°, 50°. C'est un sel assez soluble; l'eau en prend, à la température ordinaire, le $\frac{1}{4}$ de son poids, le double à la température de l'ébullition. On peut nourrir ces cristaux et les amener à un grand volume. Ce sel exposé à la chaleur perd l'eau qui le constituait hydrate, et devient blanc. On peut lui rendre sa couleur bleue en ajoutant de l'eau. Si on le chauffe fortement, il finit par se décomposer, et l'on obtient deux volumes de gaz sulfureux, un volume d'oxigène, et de l'oxide de cuivre pur; si l'on chauffe davantage, l'oxide de cuivre peut se décomposer et donner le protoxide, et le rapport des deux gaz n'est pas le même.

Ce sel traité par l'hydrogène, est réduit, et il ne reste que du cuivre métallique. On peut le purifier du fer qu'il contient, par le même procédé que pour le zinc. Il faut suroxider le fer:

SCD Lyon 1

sans cela, point de précipité; puis on ajoute de d'hydrate d'oxide de cuivre, et le fer est complètement précipité. Cette purification est quelquefois nécessaire pour les couleurs qui sont altérées par le fer.

On prépare ce sel assez facilement par un assez grand nombre de procédés; j'en vais citer quelques-uns, car ils sont instructifs. On peut traiter le cuivre par l'acide sulfurique étendu d'eau, mais en l'exposant à l'air. En général, un métal qui a le contact de l'air s'oxide et se dissout dans l'acide; ainsi je mouille des lames de cuivre ou du cuivre en poudre que je mêle avec l'acide sulfurique, et que j'expose à l'air : du soir au lendemain, je trouverai le cuivre altéré et même en partie changé en sulfate. Je mouille de nouveau, et je finis par obtenir une dissolution assez concentrée pour faire cristalliser. On peut aussi former ce sel en traitant du carbonate, quand on peut s'en procurer. On peut aussi employer le grillage : on prend le sulfure naturel qu'on fait griller, ou bien l'on fait soi-même le sulfure avec de vieilles lames de cuivre, comme celles qui ont

SCD Lyon 1

servi au doublage des vaisseaux; on les fait chauffer dans un four avec du soufre, et l'on produit le sous-sulfure, qu'on fait ensuite passer à l'état desulfate en le grillant à l'air.

On forme facilement un sous-sulfate de cuivre par précipitation, lorsqu'on ne met pas d'alcali en excès dans du sulfate de cuivre, ce que l'on reconnaît en examinant si le liquide donne un précipité par la potasse. En général, quand on précipite les dissolutions de sulfate de cuivre par un alcali, on obtient un sous-sel qui est $\frac{1}{3}$ sulfate. On forme des sels doubles facilement avec le sulfate.

Examinons maintenant l'action de l'acide sulfurique sur le protoxide de cuivre. Cet oxide est formé d'un $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène; en le traitant par l'acide sulfurique, on devrait s'attendre à obtenir un sulfate de protoxide, mais l'on n'obtient que du cuivre métallique.

Le nickel forme un sulfate qui contient sept proportions d'eau; il cristallise en prismes obliques à base rhombe, qu'on peut amener à un grand volume en les nourrissant. La couleur de ce sel

SCD Lyon 1

est d'un beau vert d'émeraude foncé; il est soluble, efflorescent; il peut passer à l'état de sous-sulfate. On forme avec le nickel et le sulfate de potasse un sel d'atome à atome, moins soluble que le sulfate simple. D'après cela, si l'on veut purifier le sulfate de nickel, il y a avantage à le transformer en sulfate de nickel et de potasse. A l'état simple, 100 parties d'eau en dissolvent à peu près $\frac{1}{3}$; mais combiné avec la potasse, l'eau n'en prend plus que 10 à 11 parties pour 100.

Le sulfate de nickel est décomposé par l'hydrogène.

Le sulfate de plomb s'obtient par double décomposition. On le trouve dans la nature, cristallisé sous forme d'un octaèdre régulier; mais on ne l'obtient que divisé. L'eau n'en dissout presque point, elle n'en prend guère qu'un dix-millième; cependant au moyen des acides, qui sont des dissolvans puissans, on parvient à le rendre plus soluble. L'acide hydrochlorique particulièrement le dissout, et peut même le décomposer. Si l'on traite ce sel par cet acide, il peut se dissoudre en totalité. Si l'on fait cristalliser, on obtient de

SCD Lyon 1

petites paillettes qui sont du chlorure de plomb.

On avait présenté ce fait comme une exception aux lois de l'affinité. Le sulfate de plomb est insoluble dans l'eau, et par conséquent il se formera de préférence toutes les fois qu'il pourra se former.

Le sulfate de plomb, exposé à une température élevée, se fond, mais ne se décompose pas; le sulfate de plomb est peut-être même le seul qu'on puisse citer parmi les sulfates métalliques qui résiste à la chaleur sans se décomposer. A la vérité, dans une cornue de grès ou de porcelaine, il se décompose, mais à la faveur des substances siliceuses et alumineuses des vases avec lesquelles l'oxide se combine.

Quand on traite ce sel par le charbon, on l'amène facilement à l'état de sous-sulfure; pour cela, il faut ne pas chauffer trop fortement, et l'on dégage de l'acide sulfureux. Avec l'hydrogène on obtient le même résultat; seulement vers la fin de l'opération, il se forme de l'hydrogène sulfuré. Le sulfate de plomb est produit en grande quantité dans quelques arts, par exemple,

SCD Lyon 1

dans la fabrication des toiles peintes. Quand on décompose l'alun par l'acétate de plomb, il se produit une grande quantité de ce sel qui est sans emploi, de sorte qu'il serait bon d'avoir des moyens de le décomposer. M. Berthier en a indiqué plusieurs ; on sait que quand on mêle du sulfate de plomb avec du sulfure et qu'on chauffe, il se produit du métal pur. Dans l'atome de sulfate de plomb, il y a 1 atome de plomb et 1 atome d'acide sulfurique contenant 3 d'oxigène; il ne faut donc qu'enlever 1 atome d'oxigène : pour cela, il nous faudra un demi-atome de sulfure de plomb, et par ce moyen nous obtiendrons le plomb à l'état métallique. Il est bon de se rappeler cette expérience, car elle sert de base à l'explication qu'on donne de la préparation du plomb avec un sulfure.

On peut produire le sulfure de plomb en grillant la galène ou sulfate de plomb.

Le mercure forme deux oxides avec l'oxigène; d'après cela, il doit former deux sortes de sels. On obtient constamment le sulfate de protoxide, en mettant 1 atome de mercure avec 1 $\frac{1}{2}$ d'acide

SCD Lyon 1

sulfurique, en chauffant jusqu'au moment où l'acide sulfureux cesse de se dégager, et l'on obtient une masse blanche. Ce sel est peu soluble dans l'eau ; ce sulfate est caractérisé par la propriété qu'il a de donner une couleur noire avec un alcali.

Pour former le sulfate de peroxide, on prend le peroxide de mercure et l'acide sulfurique ; ou bien on prend 5 parties d'acide sulfurique et 4 parties de mercure, et l'on forme le sulfate neutre. Ce sulfate n'existe, dans cet état, que solide ; si on le traite par l'eau, il donne un sous-sel insoluble, précipité sous forme de poudre jaune, qu'on appelait autrefois *turbith minéral*, parce que, avant de le connaître, on employait aux mêmes usages une plante qui porte le nom de *turbith*, et pour le distinguer, on l'a appelé *minéral*. C'est $\frac{1}{3}$ sulfate de mercure.

Ces deux sulfates, exposés à la chaleur, se décomposent et donnent du mercure, de l'acide sulfureux et de l'oxigène.

On peut obtenir le sulfate d'argent en traitant ce métal par l'acide sulfurique concentré ; car s'il

SCD Lyon 1

est étendu d'eau, il est sans action. On peut faire usage du nitrate d'argent et du sulfate de soude. Le sulfate d'argent est soluble en petite quantité; il est décomposé par la chaleur. On ne peut avoir pour résidu un oxide, car ce même oxide ne résiste pas à la chaleur; il y aura donc argent pur, et volumes égaux d'oxigène et d'acide sulfureux.

Voilà l'histoire des sulfates terminée. Je vais faire quelques remarques sur ces sels, relativement à leur décomposition par la chaleur : d'abord les sulfates alcalins, comme ceux de strontiane, de soude, de magnésie, etc., sont indécomposables par l'action de la chaleur, tandis que les autres sont décomposés de manière à donner des produits divers, suivant la nature de la base. Ainsi ceux qui ont beaucoup d'affinité pour l'oxigène donneront des oxides, et dans cas, se trouvent le zinc, le cuivre, le fer; d'autres au contraire, dont les bases ne peuvent pas conserver l'oxigène, comme l'argent, donneront du métal pur: on peut donc établir, d'après la connaissance de l'affinité de la base pour l'oxigène, ce qui doit arriver.

SCD Lyon 1

Les divers sulfates peuvent être décomposés par le charbon et par l'hydrogène; par le charbon, on a des sulfures insolubles, avec des sulfates solubles; nous reviendrons sur les sulfures; avec les autres sulfates, nous obtiendrons, en traitant de même par le charbon, des sulfures simples, ou monosulfures, ou sous-sulfures.

Enfin vous avez vu qu'avec le gaz hydrogène nous formons souvent des oxisulfures; avec le sulfate de potasse, on forme des monosulfures, sur lesquels nous reviendrons en d'autres circonstances. Avec le fer, on forme $\frac{1}{2}$ sulfure. Il y a quelques métaux, comme le cuivre, qui sont tout-à-fait réduits par la chaleur.

Il nous reste à parler des sulfites, des hyposulfates et des hyposulfites.

Je parlerai d'abord des sulfites.

L'acide sulfureux peut former des sels neutres et des bi-sels, dont voici les caractères: quand ils sont solubles, ils ont une saveur que l'on peut appeler sulfureuse; mais il n'y a guère que ceux de lithine, d'ammoniaque, de potasse et de soude

SCD Lyon 1

qui soient solubles. Tous les sulfites exposés à l'air peuvent passer à l'état de sulfates.

Tous les sulfites sont décomposés par la chaleur et se changent en partie en sulfure; ils ne peuvent produire un sulfate neutre, car il n'y a pas assez d'oxigène. Je suppose que l'on prenne quatre atomes de sulfite, qu'on les décompose par la chaleur; il se formera trois atomes de sulfate et un atome de sulfure simple. Ils perdent leur eau de cristallisation sans exception; il y a cependant quelques sulfites qui ne sont pas tout-à-fait décomposés par la chaleur, comme les sulfites de zinc et de magnésie.

Les sulfites ont un caractère frappant: si l'on y verse, qu'ils soient solubles ou insolubles, un acide, l'acide sulfureux se dégagera avec effervescence et le liquide reste transparent, à moins que la base ne forme un sel insoluble avec l'acide employé.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Sulfites. — Action de la chaleur, des acides. — Sulfite de chaux. — De deutoxide de cuivre. — Bi-sulfites. — Hyposulfites; leurs caractères génériques. — Hyposulfates; leurs propriétés. — Nitrates; leurs caractères génériques. — Action de la chaleur, des combustibles, des acides. — Nitrate de potasse. — Nitrate fondu. — Action sur les combustibles, extraction de l'acide nitrique. — Formation du nitrate de potasse dans la nature.

Les sulfites sont les uns solubles et les autres insolubles. Quand ils sont solubles, on les distingue par une saveur particulière qu'on nomme *sulfureuse*.

La chaleur les décompose tous. Voici ce qu'il y a de général dans cette décomposition :

Si les bases ont beaucoup d'affinité pour l'acide

SCD Lyon 1

sulfurique, qu'elles soient puissantes, comme les bases alcalines, une partie du sulfite devient sulfate, du soufre se dégage et une portion de la base reste à nu. C'est ce qui arrive pour les sulfites à base de potasse, de soude, de baryte, etc.

La totalité du sulfite ne peut être convertie en sulfate par l'action de la chaleur; l'oxigène que contient l'acide sulfureux n'est pas assez abondant pour que l'on obtienne ce résultat.

Quant aux autres sulfites, ceux dont les bases ont moins d'affinité pour l'acide sulfureux, la chaleur les décompose complètement, et il y a simplement séparation de l'acide sulfureux qui se dégage d'avec la base qui reste. C'est ce qui a lieu, à partir du sulfite de magnésie, pour les sels de ce genre.

Les sulfites traités par les acides se décomposent; l'acide s'empare de la base et l'acide sulfureux se dégage. C'est ce qui arrive quand on emploie les acides sulfurique, nitrique, phosphorique, etc.

SCD Lyon 1

Vous sentez que, traités par les corps simples combustibles, par le charbon, par exemple, les sulfites doivent se décomposer; que le corps combustible doit enlever l'oxigène de l'acide et produire un sulfure.

Les sulfites traités par les métaux se changent aussi en sulfures.

Tels sont les principaux caractères des sulfites.

Il me reste seulement à dire que dans la formation des sulfites solubles, on arrive difficilement à la neutralité. Une bonne manière de les obtenir dans cet état, c'est de prendre des carbonates des bases de ces sels et d'y verser de l'acide sulfureux jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence.

Je ne m'arrêterai pas à la description des diverses espèces de sulfites, que d'ailleurs on n'a pas examinés en détail.

Je citerai cependant le sulfite de chaux, que l'on peut préparer dans un but utile. On délaie du carbonate de chaux dans de l'eau et l'on y fait passer une grande quantité d'acide sulfureux

en s'arrêtant au moment où l'effervescence cesse: par ce moyen on a un sulfite que l'on peut garder facilement, et que l'on peut considérer comme un approvisionnement d'acide sulfureux. On se sert de l'acide sulfureux pour des bains et pour ce qu'on appelle le *soufrage* des tonneaux. Dans ce dernier cas, il remplace très bien les mèches soufrées que l'on brûle dans ces vases ; il est toujours prêt et il vaut mieux que les mèches.

Quelques sulfites offrent des faits importans à connaître.

Quand on met en contact du peroxide de cuivre avec de l'acide sulfureux, il se forme du sulfate de cuivre et du sulfite de deutoxide de cuivre, sulfite qui est d'un beau rouge et qu'on peut même obtenir en cristaux.

On peut obtenir un composé analogue lorsque l'on verse du nitrate de cuivre sur un sulfite; il se forme alors un précipité jaune, qui est un sulfite de cuivre. Je ne m'arrêterai pas à plus de détails.

Après les sulfites, viennent les bi-sulfites.

SCD Lyon 1

Les bi-sulfites sont formés de deux atomes d'acide et d'un de bases. Ces sels ne sont pas très nombreux; ce n'est qu'avec les bases solubles, la potasse, la soude, l'ammoniaque, qu'on peut les obtenir. On prend une dissolution concentrée de carbonate de potasse ou de soude à travers laquelle on fait passer de l'acide sulfureux, et l'on obtient des cristaux. Ces sels ne rougissent pas la couleur bleue du tournesol; la chaleur en sépare une portion de l'acide sulfureux; les acides en dégagent l'acide sulfureux, et en quantité double.

Ce genre de sels a été très peu étudié.

Les sulfates et les sulfites nous présentent deux genres de sels analogues, car ils ne diffèrent que par la proportion d'oxigène renfermée dans l'acide. Nous allons parler de deux autres genres de sels formés aussi par des acides du soufre, mais dont les combinaisons offrent plus de variations; ce sont les *hyposulfates et les hyposulfites*. L'acide hyposulfureux renferme deux atomes de soufre et deux atomes d'oxigène. On ne peut pas

SCD Lyon 1

l'obtenir isolé ; mais ces sels n'en existent pas moins. Prenez du sulfite de potasse dissous, faites-le chauffer avec du soufre ; il y aura dissolution d'un atome de soufre, et vous aurez de l'hyposulfite de potasse que vous pourrez obtenir en cristaux. On met le soufre peu à peu et jusqu'à saturation. On peut aussi avoir des hyposulfites en exposant à l'air des sulfures. Le sulfure de potassium exposé à l'air, absorbe de l'oxigène et se transforme en hyposulfite. On appelait autrefois les hyposulfites, des *sulfites sulfurés*, mais on ne les regardait pas comme renfermant un acide particulier.

Voyons maintenant quels sont les caractères de ces sels.

Ils sont presque tous solubles ; quelques-uns le sontpeu.

Ils ont une saveur particulière qui rappelle aussi celle du soufre, et que l'on désigne de même.

La chaleur les décompose facilement, et plus facilement que les sulfites. Il se forme un sulfate, et l'excédant du soufre se sépare. Nous avons

SCD Lyon 1

dans l'hyposulfite trois atomes d'oxigène : deux atomes dans l'acide, et un atome dans la base ; cela ne forme pas les quatre atomes d'oxigène nécessaires pour la production de l'acide sulfurique, et la transformation entière du sel en sulfate. Il n'y a que trois quarts de cet acide de produit ; aussi obtient-on un sulfate, un sulfure, et du soufre qui se dégage.

Indépendamment de ces caractères, les hyposulfites, quels qu'ils soient, se décomposent quand on les traite par un acide. En versant de l'acide dans une dissolution d'hyposulfite, le liquide ne se trouble pas d'abord, mais peu à peu, et il se forme un dépôt de soufre. L'acide hyposulfureux est mis à nu en se décomposant lui-même en deux parties en acide sulfureux et en soufre.

Quant aux corps combustibles, il est clair qu'ils doivent décomposer les hyposulfites. Je ne m'arrête pas à leur action.

Ces sels ne s'altèrent pas à l'air.

Parmi ces sels, le plus anciennement connu est celui de soude, que l'on obtenait très en grand

SCD Lyon 1

par les procédés imparfaits alors de la fabrication de la soude. Il cristallise en pyramides courtes.

Il y a presque autant d'hyposulfites que de bases particulières.

L'hyposulfite de baryte est peu soluble.

Celui de strontiane cristallise en rhomboèdres qui n'ont pas été déterminés. Il contient cinq proportions d'eau.

Celui de chaux cristallise en hexaèdres. Il contient six proportions d'eau.

Les hyposulfites métalliques sont peu solubles.

Lorsqu'on traite les métaux par l'acide sulfureux, on reconnaît que le produit a les caractères d'un sulfite et d'un hyposulfite. En versant un acide sur ce produit, il se dégage de l'acide sulfureux et il se dépose du soufre.

Nous avons un autre genre de sels qui se rapprochent de ceux que nous venons d'examiner; ce sont les *hyposulfates*.

L'acide *hyposulfurique* a pu être obtenu isolé, de sorte qu'on s'est livré à l'étude de ses propriétés. C'est en traitant le peroxide de man-

SCD Lyon 1

ganèse par l'acide sulfureux qu'on l'a produit; il se forme du sulfate et de l'hyposulfate de manganèse: en y versant de la chaux, on précipite l'oxide de manganèse, et l'on obtient en même temps un sulfate de chaux insoluble, et dans la dissolution de l'hyposulfate de chaux que l'on peut faire cristalliser.

Ayant de l'hyposulfate de chaux, on se procure facilement les sels à base de potasse, de soude, de baryte, etc., parce que ces substances précipitent la chaux.

Voici les caractères de ces sels.

Ils sont tous remarquables par de belles formes cristallines et par une assez grande solubilité. La chaux, la strontiane, la baryte, les oxides métalliques forment des sels solubles.

Quand on expose ces sels à l'action de la chaeur, ils sont changés en sulfates, et il y a dégagement d'acide sulfureux.

Lorsqu'on verse sur un hyposulfate soluble ou pu soluble un acide, de l'acide sulfurique, par exmple, si l'on ne chauffe pas, il n'y a point

SCD Lyon 1

d'apparence de décomposition ; mais si l'on chauffe, il se dégage abondamment de l'acide sulfureux. Voici comment on peut concevoir ce qui se passe dans ces circonstances. En versant un acide s'il ne se produit pas de chaleur, nous comprendrons seulement que l'acide hyposulfurique a été isolé : si nous chauffons, il y a une portion d'acide sulfureux dégagée ; par conséquent, l'acide hyposulfurique changé en acide sulfurique se joint à celui qu'on a versé, et augmente la chaleur et la rapidité de la décomposition.

On reconnaît facilement ce genre de sels par l'acide sulfurique. Que l'on prenne de l'hyposulfate de manganèse, par exemple : en versant dessus de l'acide sulfurique concentré qui donne de la chaleur par le mélange, il y aura sur-le-champ dégagement d'acide sulfureux.

Ces sels exposés à l'air sont permanens.

Calcinés avec les corps simples combustible, ils donnent les mêmes résultats que les sulfats.

Ces sels sont nombreux. Aujourd'hui on les

SCD Lyon 1

a très bien étudiés. Il y a sur cette matière un travail du docteur Héeren, qui n'est pas traduit dans notre langue.

L'hyposulfate de baryte est très brillant : il est formé d'un atome d'acide et d'un atome de base. Il contient huit proportions d'eau et est assez soluble. C'est avec ce sel qu'on obtient l'acide hyposulfurique, parce qu'en versant dans sa dissolution de l'acide sulfurique peu à peu et en tâtonnant, afin de ne point en verser en excès, le sulfate de baryte se précipite, et l'acide hyposulfurique se trouve dans le liquide.

L'hyposulfate de strontiane contient quatre proportions d'eau ; celui de chaux autant ; celui de potasse n'en contient pas ; celui de soude en contient deux.

L'acide hyposulfurique se combine avec les substances végétales et animales, et forme de nouveaux acides qui s'unissent très bien aux bases en donnant des sels qui cristallisent.

Je n'en dirai pas davantage sur ces sels nouveaux, qui offrent cependant un grand intérêt ;

SCD Lyon 1

mais ce n'est pas ici le moment d'en parler, et cela suffit maintenant.

Nous allons commencer l'histoire d'un autre genre de sels, genre très important dans les arts: je veux parler des nitrates. Vous savez que l'acide nitrique est formé d'un atome d'azote et de cinq atomes d'oxigène. Son poids atomique est de 6,77036.

Tous les nitrates exposés à l'action de la chaleur se décomposent. Ils faut cependant mettre de côté le nitrate d'ammoniaque, qui, à raison de la nature de sa base, donne des résultats particuliers. Les produits que l'on obtient par la décomposition sont très variables : il y a des nitrates dans lesquels l'acide a peu d'affinité pour la base et qui donnent de l'acide nitrique ; quand l'affinité est plus grande, l'acide nitrique se décompose, et l'on peut avoir de l'azote et de l'oxigène, ou du deutoxide d'azote et de l'oxigène, ou de l'acide nitrique, de l'azote et de l'oxigène, ou enfin de l'oxide d'azote et de l'acide nitreux.

Quand la base peut fixer l'acide nitrique, il

SCD Lyon 1

faut une chaleur assez élevée pour le décomposer; quand la base a très peu d'affinité, elle ne lui permet pas de supporter la chaleur nécessaire à sa décomposition, et il se dégage. La base reste presque toujours; c'est ce qui arrive pour la potasse, la soude, la chaux, les métaux. Le résidu fourni par ces derniers est un oxide. Cependant si l'on prend du nitrate d'argent, il ne reste pas d'oxide, mais de l'argent pur, parce que l'oxigène se dégage. Il y a au contraire des nitrates dans la décomposition desquels l'oxide absorbe plus d'oxigène, les nitrates de fer et de mercure, par exemple. On peut prévoir, pour chaque cas particulier, ce qui arrivera selon la nature de la base.

Les combustibles simples ont une action très variée sur les nitrates; on ne l'a pas étudiée sur toutes les espèces. En prenant du nitrate de potasse et divers combustibles à froid, il n'y aura rien; mais à chaud le combustible s'oxigénera, et il se formera des acides ou des oxides. Le charbon se transforme en acide carbonique, et

SCD Lyon 1

l'on aura du carbonate de potasse. Si l'on prend du phosphore, il se formera du phosphate de potasse ; avec l'arsenic, il se formera de l'arseniate. L'acide nitrique cède facilement son oxigène, qui se porte sur les combustibles. Quand l'acide nitrique est retenu faiblement par la base à laquelle il est uni, les combustibles n'ont plus d'action sur lui ; les résultats ne sont pas les mêmes : il se dégage sans se décomposer.

En jetant un mélange de nitrate de potasse et de charbon dans un creuset chauffé au rouge, il y a production instantanée de gaz.

Les acides fixes versés sur les nitrates les décomposent, et dégagent l'acide nitrique. L'acide sulfurique est particulièrement employé pour opérer cette décomposition. Quand on le verse sur les nitrates, il y a aussitôt dégagement de vapeurs blanches d'acide nitrique. Si l'on opère à froid, il n'y a pas d'effervescence, parce qu'il n'y a pas production suffisante de chaleur pour rendre la décomposition rapide et tumultueuse. C'est de cette manière que l'on obtient l'*acide*

SCD Lyon 1

nitrique, qui est ordinairement *rutilant*. La couleur lui est donnée par un peu d'acide nitrique décomposé.

L'acide nitrique se décompose assez facilement. Exposé seul à la chaleur, ses principes se désunissent.

Un caractère qu'il est facile de distinguer, de saisir dans les nitrates, c'est l'altération qu'ils éprouvent par l'acide hydrochlorique. Je mêle de l'acide hydrochlorique et un sel que je ne connais pas : s'il se forme du chlore en abondance, le sel est un nitrate. L'hydrogène de l'acide hydrochlorique est enlevé par l'oxigène de l'acide nitrique ; il y a dégagement d'acide nitreux et de chlore, et les vapeurs sont colorées.

Tous les nitrates neutres sont solubles ; il n'y a que quelques nitrates basiques qui le sont très peu : nous ne connaissons aucun nitrate insoluble.

Tels sont les caractères par le moyen desquels on reconnaît facilement les nitrates. Nous allons nous occuper des espèces.

Le nitrate de potasse est le premier du genre.

SCD Lyon 1

Ce sel est formé d'un atome d'acide et d'un atome de potasse.

Il cristallise généralement en prismes cannelés. Ses formes ne sont pas toujours bien nettes; celles qu'il affecte dérivent d'un prisme rhomboïdal dont les angles plans seraient à peu près de 60 à 120°. On rencontre aussi le nitrate de potasse en prismes hexaèdres terminés par des pyramides hexaèdres.

Ce sel a été connu très anciennement sous les noms de *nitre* et de *salpêtre*.

Sa solubilité est très variable, selon les températures : à zéro, 100 parties d'eau en dissolvent 13,2; à 24°,9, 38,4 parties; à 54°,7, 97 parties; à 79°,7, 169,3 parties; à 97°,7, elles en dissolvent 236,4 parties; à 100°, 246,15 parties; à une température plus élevée, sa solubilité devient infinie.

Si l'on voulait représenter la marche de sa solubilité par une courbe dont les abscisses représenteraient les degrés de chaleur et les ordonnées, les quantités de sel dissous, on trouverait

SCD Lyon 1

qu'aux abscisses représentant plus de 100 degrés correspondraient bientôt des ordonnées infinies.

Ce sel, exposé à l'action de la chaleur, entre en fusion à une température d'environ 380°. Il n'éprouve pas d'altération, coule comme de l'eau et se prend en masse par le refroidissement. On le nomme alors *cristal minéral*, quoiqu'il n'ait plus de transparence.

La fusion du nitrate de potasse n'a aucun but d'utilité : on l'opère cependant dans quelques fabriques de poudre, et notamment en Angleterre, avant que de le pulvériser. On croit qu'après avoir été fondu, il se pulvérise plus facilement et mieux.

Lorsqu'il est en fusion, si l'on continue à le chauffer et que la température aille au rouge blanc, il se décompose et donne de l'azote et de l'oxigène, mais pas dans les proportions connues des principes qui le constituent. On devrait avoir pour résultat deux volumes et demi d'oxigène contre un volume d'azote. On peut expliquer cette différence ; car on aperçoit une petite

SCD Lyon 1

quantité d'acide nitrique qui se produit ; elle est petite, il est vrai, mais elle suffit pour troubler les rapports. Comme l'opération ne peut se faire que dans des vases de grès ou de porcelaine, la potasse réagit sur ces matières.

Ce sel n'éprouve à l'air aucune espèce d'altération. Pour qu'il en éprouve, il faut qu'il soit placé dans un air très humide ; dans les caves, il tombe en déliquium : la poudre, dont il fait partie, s'altère aussi à l'humidité et ne peut être conservée que dans les endroits secs.

Mêlé avec les corps combustibles, il se décompose facilement. Je suppose que l'on prenne 1 atome de charbon et 1 atome de nitrate de potasse ; il y aura décomposition en faisant détonner dans un creuset : il se produira 1 atome de carbonate de potasse et de l'oxigène se dégagera. Pour qu'il n'y ait pas d'oxigène dégagé, il faudrait employer 2 atomes $\frac{1}{2}$ de charbon. L'action du charbon sur le nitre est extrêmement vive. On peut le voir aussi en projetant ce sel sur des charbons embrasés ; les endroits où il tombe deviennent

SCD Lyon 1

blancs et excessivement lumineux. Cela donne l'idée du phénomène appelé *déflagration*, ou de la circonstance dans laquelle la combustion par le nitre est la plus rapide.

Si nous projetons dans un creuset rouge un mélange de nitre avec du soufre, vous comprenez que le soufre peut donner divers produits avec l'oxigène. Avec 1 atome de soufre et 1 de nitre, il se formera du sulfate de potasse et il y aura 2 atomes d'oxigène qui se dégageront. Si nous prenons 2 atomes de soufre et 1 atome de nitrate de potasse, il y aura beaucoup de gaz sulfureux de produit.

En prenant du phosphore et en en mêlant 2 atomes avec 1 de nitrate de potasse, il y aura formation d'acide phosphorique et phosphoreux.

Enfin, si nous prenons les métaux, nous aurons divers produits : si nous projetons du fer, par exemple, avec le nitrate dans le creuset, il y aura oxidation.

L'argent, l'or, le platine, ne sont pas attaqués

SCD Lyon 1

par le nitrate de potasse. C'est d'après cette propriété qu'on fait ce qu'on appelle le *départ* ou la séparation de ces métaux d'avec les autres.

Dans toutes les circonstances, le nitrate de potasse agit bien par son oxigène; mais il agit aussi par la base qui est très puissante et qui a beaucoup d'affinité pour les nouveaux corps qui se forment.

Si l'on traite les sulfures avec le nitrate, ils sont brûlés et changés en sulfates.

Si l'on projette le nitrate avec l'antimoine dans un creuset, il y a production d'antimonite de potasse.

C'est du nitrate de potasse qu'on extrait l'acide nitrique dont on fait usage dans les arts. Pour décomposer ce sel, on est obligé d'employer 2 atomes d'acide sulfurique. Si l'on ne versait l'acide sulfurique qu'à proportions égales, on n'aurait pas tout l'acide nitrique, parce qu'il faut pour cela qu'il se forme du bi-sulfate.

Pour décomposer le nitrate de potasse, on se servait autrefois d'argile, parce que l'acide sul-

SCD Lyon 1

furique était cher. On employait les argiles contenant peu d'eau. Aujourd'hui on a renoncé à ce moyen, qui n'est pas aussi économique que celui qui est mis en pratique.

Ce sel était très connu des anciens, mais ils n'en faisaient pas le même usage que nous : ils ne fabriquaient pas la poudre et ne se servaient pas de l'acide nitrique.

Ce sel existe dans la nature tout formé. On le trouve dans certaines localités, après les pluies, à la surface du sol. On le reconnaît facilement à sa saveur piquante, accompagnée d'une certaine amertume. La quantité de nitrate de potasse que l'on obtient naturellement n'est pas très considérable. On le fabrique en Europe d'après des considérations particulières tirées de la théorie de sa formation. En général, on a remarqué que le nitrate de potasse ne se formait que dans les lieux où il y avait des bases salines, comme la chaux, la potasse, la soude, et lorsque ces matières peuvent se trouver en contact avec des débris de matières animales en dissolution. Ainsi

SCD Lyon 1

on le trouve dans tous les lieux habités ou près des habitations, dans les écuries, les étables, sur les murs des habitations, mais seulement jusqu'à la hauteur où les murs peuvent être encore humides, comme 2 à 3 mètres, car l'humidité est une des conditions de sa formation. On ne le trouve pas dans les maisons au-dessus du premier étage. Le sol des caves, des celliers, des bergeries, en donne beaucoup. Il y a des nitrates dans tous les lieux cultivés ; ce sont les engrais qui le produisent. On a des faits positifs qui prouvent que ce sel se forme par le concours des matières animales. On en cite d'autres qui tendraient à prouver que ce concours n'est pas indispensable; mais ils ne sont pas concluans. Des voyageurs en ont découvert en Amérique, dans des cavernes où il est en couches très épaisses. Il n'a pu s'y former que pendant le cours des siècles, et l'on ne saurait affirmer que les matières animales n'ont pas coopéré à cette formation. Voici comment on comprend la naissance du nitre. Les matières animales contiennent de l'azote com-

SCD Lyon 1

biné avec d'autres substances ; la putréfaction le dégage de ses liens : s'il s'échappe, s'il devient gazeux, il ne s'unira point à l'oxigène ; mais si au moment où il va devenir libre, il rencontre de la potasse, qui a beaucoup d'affinité pour l'acide nitrique, alors il se combine à l'oxigène fourni par l'atmosphère, et il y a production de nitrate de potasse. La présence de l'alcali détermine la formation de l'acide. Les autres alcalis ont la même puissance. C'est d'après ces principes que sont établies les nitrières artificielles.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Formation du nitre dans la nature. — Extraction du nitre des matériaux salpêtrés. — Essais du nitrate de potasse pour en déterminer le titre. — Nitrate de soude. — Nitrate d'ammoniaque. — Différence de forme de ses cristaux produits à diverses températures. — Nitrate de baryte. — Nitrate de strontiane. — Nitrate de chaux. — Nitrate de magnésie. — Nitrate d'alumine. — Action de l'acide nitrique sur l'étain et l'antimoine. — Nitrate de bismuth. — Nitrate de cuivre. — Nitrate de plomb. — Nitrate basique. — Théorie de M. Berzelius sur la composition de l'azote. — Nitrate de protoxide et de deutoxide de mercure.

Dans la dernière séance, nous avons dit dans quelles circonstances le nitre était formé dans la nature; qu'on ne le trouvait que dans les lieux

SCD Lyon 1

habités et là où il existe des matières animales; qu'on a l'expérience que les terres qui ont été imprégnées de ces matières se nitrifiaient par le contact de l'air, d'où l'on conclut que l'oxigène de l'acide est fourni par l'air, et l'azote par les substances animales. Nous ajouterons que la quantité de salpêtre qui se développe est proportionnelle aux matières animales en décomposition, qu'ainsi il faut admettre qu'elles fournissent l'azote ; que, d'un autre côté, on voit qu'il n'y a pas assez d'oxigène dans ces matières pour donner tout celui qui est nécessaire à l'acidification, et que par conséquent, c'est l'air qui le donne.

On conçoit ce qui se passe dans cette transformation des matières animales en acide nitrique, qui s'opère ordinairement dans l'espace de six semaines à trois mois. La matière animale composée d'azote, de carbone, d'hydrogène et d'oxigène, lorsqu'elle est mêlée avec de l'eau, dégage de l'ammoniaque; mais quand elle a le contact de l'air au moment où l'azote devient libre, s'il

SCD Lyon 1

rencontre de l'oxigène et une base, il se forme un sel.

Malgré la probabilité de ces observations, nous devons le dire, les circonstances positives de la formation des nitrates ne sont pas parfaitement appréciées; mais voilà ce que l'expérience fait connaître, et cette expérience est mise en pratique dans des nitrières artificielles en Suède, en Prusse, en France; et l'on a toujours vu que si les matières animales n'existaient pas ostensiblement dans les terres qui donnent du nitre, elles y étaient néanmoins réellement. C'est ainsi que les boues des chemins, les terres cultivées et celles des habitations contiennent réellement des débris de substances animales.

Il faut même faire attention à la manière dont la matière animale existe dans les terres. On laverait les terres, que l'on ne détruirait pas toujours les substances animales qui y sont. La matière animale doit avoir fermenté pour être soluble et être enlevée pour les lavages.

Le salpêtre qui se forme dans la nature n'est

SCD Lyon 1

pas toujours du nitrate de potasse; c'est ordinairement du nitrate à base de chaux mêlé à du nitrate de magnésie, et quelquefois à du nitrate de potasse ou de soude. Toute autre base alcaline pourrait aussi servir à former le salpêtre. Les salpêtres naturels contiennent encore des chlorures de calcium, de sodium et de magnésium.

Il y a un art pour extraire le salpêtre des terres où il est formé. C'est en les lavant qu'on leur enlève tous les sels solubles qu'elles renferment, et l'on a une dissolution de nitrates de potasse, de chaux et de magnésie et de quelques chlorures, comme ceux de sodium, de calcium et de magnésium.

Il faut transformer les nitrates terreux en nitrate de potasse; pour cela on emploie du sulfate et du carbonate de potasse. Cette opération s'appelle *saturation*. Elle serait très simple si l'on n'avait qu'à mettre du carbonate et du sulfate de potasse, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité; mais l'on n'obtient pas du nitrate de potasse en proportion des carbonates et des sulfates employés,

SCD Lyon

et l'expérience a appris qu'il fallait s'arrêter à un certain terme. Nous n'entrerons pas dans ces détails, qui se rapportent à l'art du salpétrier.

Après la *saturation*, on a du nitrate de potasse mêlé à des chlorures de potassium et de sodium. Alors on concentre de plus en plus la dissolution par l'évaporation, et l'eau arrive à un terme où le sel marin se dépose. On le recueille. Le nitrate de potasse ne se dépose pas; il est très soluble; l'eau chaude à 100° en dissout 300 parties. On continue l'évaporation, et on enlève le sel marin. Quand la liqueur est suffisamment rapprochée, on laisse refroidir et il se dépose beaucoup de nitrate de potasse avec une faible quantité de sel marin. Il serait par conséquent à peu près pur s'il ne contenait pas encore des chlorures de potassium et de sodium. Tel est le *nitre brut*.

Cette matière a de la valeur dans le commerce; mais en l'achetant au poids, on veut en connaître la richesse ou le titre; c'est ce qui se fait par une opération assez délicate. Il y a pour cela deux procédés que je vais indiquer rapidement.

SCD Lyon 1

Le premier consiste à employer une dissolution saturée de nitrate de potasse pour laver le salpêtre brut. Cette opération repose sur ce fait, que le nitrate de potasse dissoudra le sel marin et ne dissoudra pas le nitre. Prenez du sel marin, jetez dessus une dissolution saturée de nitrate de potasse, et il se dissoudra sensiblement.

Ce procédé serait assez exact. Cependant dès que le nitrate de potasse a dissous le sel marin, il dissout aussi le salpêtre; ainsi le *titre* qui en résulte est un peu trop faible.

Il y a encore un autre vice dans l'opération; elle ne fait pas connaître les chlorures qui sont mêlés au nitre. Pour y parvenir, on ajoute du chlorure de potassium au nitre : le chlorure précipite le salpêtre; mais ce procédé donne une erreur par excès.

Il existe des tables qui marquent les corrections qu'il y a à faire, soit par excès, soit par défaut.

Je prends un mélange contenant 70 parties de

SCD Lyon

nitrate de potasse et 30 parties de sel marin. Je suppose qu'il pèse 400 grammes. Je le lave deux fois avec une dissolution de nitrate de potasse saturée (un demi-litre); le déchet devrait être de 30, mais on le trouve de 35,5, c'est-à-dire qu'il y a à peu près 6 parties de nitrate qui ont été dissoutes en même temps que le sel marin.

Je prends ensuite un mélange semblable et je verse dessus du chlorure de potassium qui précipite le nitre : ici le déchet sera de 27,8 au lieu de 30. Ainsi les deux déchets sont en sens inverse.

On voit que par ce procédé il est difficile d'obtenir un résultat bien précis.

Les salpêtres contiennent ordinairement dix à douze parties sur cent de matières étrangères et d'eau.

Si l'on voulait avoir le titre du salpêtre d'une manière plus exacte, voici comment il faudrait s'y prendre. On transformerait le nitrate en carbonate de potasse en le calcinant avec du charbon ; alors on peut connaître au moyen de l'acide sulfurique la quantité de potasse qui existe dans

SCD Lyon 1

le carbonate, et par conséquent la quantité de nitrate qui existe dans le salpêtre.

Cette opération demande quelques précautions que nous allons indiquer. En mettant le charbon dans un creuset avec le nitre, il y aurait explosion. Au lieu de cela, on prend 10 grammes de nitre, 5 de charbon et 40 de sel marin pur; on met le tout dans une cuiller ou capsule en fer, que l'on recouvre d'un dôme pour empêcher l'effusion de la matière, et l'on chauffe.

Ce procédé est plus long que l'autre. On pourrait avec le premier faire 20 ou 30 essais par heure; avec celui-ci, on n'en pourrait faire que deux.

Il y en a d'autres plus précis, qui sont chimiques et trop compliqués pour les considérer comme procédés praticables dans les arts.

Quand on a déterminé le titre du salpêtre, il faut le purifier.

Supposons que l'on ait de l'eau chargée de nitre, on s'en sert pour laver le nitre brut; elle dissout le sel marin; ensuite on jette le salpêtre

SCD Lyon

dans une chaudière pour procéder à la dissolution. Quand elle est opérée, on chauffe, on laisse reposer et l'on fait cristalliser. La cristallisation se fait dans un bassin très large et peu profond ; l'évaporation est prompte. Un homme remue pendant l'évaporation, pour empêcher que de grands cristaux ne se forment. On trouble autant qu'on le peut la cristallisation, et l'on a du nitre dont l'apparence est celle du sucre ou du sable. On met ce nitre dans des réservoirs particuliers, et on l'arrose avec l'eau qui a servi aux opérations précédentes ou bien avec de l'eau pure. Le troisième lavage laisse le nitre à peu près pur.

Ce procédé est fondé sur ce que les substances étrangères ne sont que dans l'*eau-mère* et que les lavages enlèvent cette eau. Une objection se présente. Les cristaux du nitre sont très petits et ils offrent plus de surface pour la dissolution quand on les lave; il faut en convenir; mais quand les cristaux sont petits, on a observé qu'ils se lavaient plus facilement, que l'eau passait à

SCD Lyon 1

travers; au lieu que si l'on prenait de gros cristaux ils pourraient renfermer des *eaux-mères* dans leur intérieur, que les lavages n'enlèveraient pas, ne pouvant y pénétrer.

On a trois eaux de lavage : la première est la plus impure; les autres le sont moins. On se sert de la première eau pour laver les salpêtres bruts; les autres servent pour faire le lavage du nitre purifié.

C'est ainsi que l'on obtient un salpêtre qui contient un dix-millième, un quinze-millième et quelquefois un vingt-millième de substances étrangères.

Je passe à l'examen des autres nitrates, sur lesquels nous nous arrêterons peu.

Le nitrate de soude était connu autrefois sous le nom de *nitre cube*, d'après sa manière de cristalliser. Il est peu utile dans les arts.

Il est beaucoup plus soluble que le nitrate de potasse à froid. A zéro, 100 parties d'eau en prennent 73 parties; à 100°, la même quantité en dissout 173 parties. Ce sel, sous ce rapport,

SCD Lyon

est d'une purification moins facile que le nitrate de potasse.

Quand on le décompose par l'action de la chaleur, il donne à peu près les mêmes résultats que le nitrate de potasse, de l'azote et de l'oxigène.

A l'air, il est plus déliquescent que le salpêtre. Si l'on s'en servait pour faire de la poudre, elle serait plus difficile à conserver. On pourrait cependant faire de véritable poudre avec ce sel; elle serait très bonne, quoiqu'un peu moins inflammable. On le trouve natif dans quelques contrées lointaines.

Le nitrate d'ammoniaque s'obtient directement par la combinaison de l'acide et de l'ammoniaque; ce sel affecte différentes formes cristallines. Si l'on fait évaporer sa dissolution à une douce chaleur, on l'obtient en prismes hexaèdres; si l'évaporation a lieu à 100°, les prismes sont très fins et soyeux. Si on le fait évaporer à une chaleur plus élevée, il se prend en masse. Ces trois aspects annoncent des quantités d'eau différentes. L'analyse n'en a pas été faite exactement.

SCD Lyon 1

Ce sel est très soluble. Quand on l'expose à une température de 230°, il se décompose et produit du protoxide d'azote et de l'eau. Lorsque le gaz commence à se dégager, il faut baisser la température; sans cela il se formerait de l'hyponitrite d'ammoniaque. Ce sel d'ailleurs se volatilise en même temps qu'il se décompose.

Le nitrate d'ammoniaque étant projeté sur les charbons, fuse rapidement, et brûle avec une flamme rouge comme celle de l'hydrogène.

En se décomposant, il donne des produits qui sont dans des proportions très simples. Il contient 1 atome d'acide nitrique, qui renferme 1 atome d'azote et 5 d'oxigène, et 1 atome d'ammoniaque, qui est composé de 1 atome d'azote et de 3 atomes d'hydrogène. Aussi, par sa décomposition, donne-t-il naissance à de l'eau et à du protoxide d'azote; c'est-à-dire que les 3 atomes d'hydrogène s'unissent à 3 atomes d'oxigène et forment de l'eau, et que les 2 atomes d'azote s'unissent aux 2 autres atomes d'oxigène pour former le protoxide d'azote. Pour ob-

SCD Lyon

tenir ces produits, il faut procéder lentement.

Le nitrate d'ammoniaque produit un froid très rapide quand on le mêle avec de l'eau. De l'eau à 13°, en la saturant de ce sel, tombera à 13° au-dessous de zéro, ce qui est un abaissement de température de 26°.

Voici encore une autre particularité relative à la production du froid : c'est que si l'on mêle la dissolution du nitrate d'ammoniaque étant à 13° au-dessous de zéro avec de l'eau à 13° au-dessus, il y aura encore 5° de froid de produit.

Ce n'est pas tout : si l'on prend la densité de la dissolution avant le mélange ainsi que celle de l'eau, on trouve ensuite que la densité du mélange est plus grande que la moyenne des deux autres densités; il y a donc eu condensation. Or, en général, la condensation amène production de chaleur, et cependant ici il y a production de froid.

On obtient des résultats analogues avec d'autres sels; mais avec celui-ci ils sont plus marqués. Ces résultats sont très importans pour la

SCD Lyon 1

théorie de la chaleur; c'est à M. Berthollet que l'on doit ces observations.

Le nitrate de baryte cristallise en octaèdres réguliers.

Ce sel a une solubilité dont je vais citer quelques nombres. 100 parties d'eau à zéro en dissolvent 5 parties; à 52°, elles en dissolvent 18 parties; à 101°,6, elles en dissolvent 35 parties.

Il est complètement insoluble dans l'alcool et dans l'acide nitrique.

En versant de l'acide nitrique sur une dissolution de nitrate de baryte, il se forme un précipité qui est le nitrate de baryte.

Cette expérience nous apprend une chose qu'il est bon de connaître; c'est que si l'on a pris du carbonate de baryte et qu'on verse de l'acide nitrique très concentré dessus, il ne se dissoudra pas, parce que le nitrate qui se forme est insoluble dans l'acide.

La chaleur fait décrépiter le nitrate de baryte; il se décompose, et donne de l'acide nitreux et de l'oxigène pur. Quand tout le nitrate est décom-

SCD Lyon

posé, il se forme du deutoxide de barium. Cependant, d'après les essais qui ont été faits, il paraît que ce deutoxide n'est pas aussi pur que celui que l'on obtient en faisant passer sur la baryte rouge de l'oxigène jusqu'à saturation.

Le nitrate de strontiane cristallise en beaux octaèdres, à une température ordinaire un peu froide : il contient assez d'eau. Il est plus soluble à froid que le nitrate de baryte.

Le nitrate de chaux présente quelque intérêt, parce qu'il existe dans le nitre en même temps que le nitrate de potasse, dans les bergeries, dans les étables, dans les habitations; mais les bergeries sont plus riches en nitrate de chaux que les matériaux provenant des démolitions.

Ce sel contient beaucoup d'eau de cristallisation : elle n'a pas été déterminée. Ses cristaux sont des prismes hexaèdres très allongés.

Il se dissout dans l'eau, et est très déliquescent. Il reste toujours humide à l'air.

L'alcool le dissout en abondance, tandis que le nitrate de potasse n'étant pas soluble dans l'al-

SCD Lyon 1

cool un peu concentré, on peut se servir de ce moyen pour analyser les platras. On prend une dissolution provenant des lessives des platras; on y verse de l'alcool, qui enlève le nitrate de chaux et précipite le nitrate de potasse. C'est un moyen simple d'analyse.

Le nitrate de chaux se décompose par la chaleur avec une extrême facilité, et il donne de l'acide nitreux en grande abondance. L'expérience est très facile à faire dans un petit tube de verre; les premières portions de gaz qui se dégagent sont même de l'acide nitreux.

Le nitrate de magnésie est tout-à-fait analogue au nitrate de chaux. Il est soluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau, et plus facile à décomposer par la chaleur que le nitrate de chaux.

Le nitrate d'alumine est un sel d'une décomposition facile par la chaleur; il donne même beaucoup d'acide nitrique.

Voilà les sels formés par des bases terreuses ou alcalines. Je m'occuperai rapidement des sels à bases métalliques.

SCD Lyon

L'étain, mis en contact avec l'acide nitrique, donne un deutoxide qui est insoluble; mais en étendant l'acide de beaucoup d'eau, on obtient du protoxide qui se dissout dans l'acide. Cependant on n'a que momentanément cette dissolution.

L'antimoine se conduit de la même manière à peu près. Traité par l'acide nitrique, il donne de l'acide antimonieux et antimonique.

Le bismuth est attaqué vivement par l'acide nitrique, mais il reste en dissolution. On a un sel qui se présente sous forme de cristaux quadrangulaires terminés par des pyramides à quatre faces. Ce sel renferme trois proportions d'eau; sa réaction sur les papiers colorés est très forte.

Le nitrate de bismuth ne peut exister, pour ainsi dire, qu'à l'état solide. Si on le dissout dans de l'eau, il se décompose en deux sels. L'eau s'empare de l'acide, et il y a précipitation de l'oxide; mais l'acide et l'oxide ne sont pas purs. Le précipité est ce que l'on connaît sous le nom de *blanc de fard*. En précipitant avec peu d'eau,

SCD Lyon 1

on a de petits cristaux. Si l'on décompose le sel par la chaleur, on obtient de l'oxide de bismuth pur.

Le nitrate de cuivre se forme directement avec l'acide et le cuivre : le métal est vivement attaqué ; il faut même prendre de l'acide un peu affaibli. Sans cela, à mesure que l'action a lieu, il y a dégagement de chaleur, et l'action devient même assez forte pour produire une explosion et faire briser les vases ; aussi quand l'acide est concentré, l'action est tumultueuse et peut être dangereuse. Si l'on prend de l'acide nitrique très faible, il se dégage du gaz deutoxide d'azote, mais qui n'est pas très pur.

Le nitrate de cuivre cristallise en longs prismes quadrangulaires. Il est caustique, et corrode la peau ; la saveur en est épouvantable. Le cuivre donne toujours une saveur styptique particulière.

Ce sel se dissout en très grande quantité dans l'eau ; il est même soluble dans l'alcool. Les dissolutions sont bleues, ce qu'elles doivent à l'eau : quand le sel est anhydre, il est blanc.

SCD Lyon

On obtient un sous-nitrate de cuivre en versant de la potasse en petite quantité dans la dissolution de ce nitrate. Ce sous-nitrate contient un cinquième d'acide, selon M. Berzelius.

Le nitrate de cuivre exposé à l'action de la chaleur se décompose avec une grande facilité, et l'on obtient de l'oxide noir très pur. Cet oxide sert dans l'analyse des matières végétales et animales.

Si l'on veut savoir combien le cuivre exige d'oxigène pour s'oxider, on prend cinq grammes de cuivre pur que l'on met dans un matras; on verse dessus de l'acide nitrique, et quand le cuivre est dissous, on chauffe de manière à décomposer le nitrate: le poids de l'oxide indique facilement l'oxigène absorbé.

Le plomb forme des sels à plusieurs proportions avec l'acide nitrique. Il ne faut pas faire bouillir trop long-temps le plomb avec l'acide. Le nitrate de plomb est sans couleur; il cristallise facilement en octaèdres presque opaques. Sa saveur est sucrée, comme celle de tous les sels de plomb.

SCD Lyon 1

Il n'est pas très soluble dans l'eau ; car 100 parties d'eau n'en prennent que 13 parties à froid.

Exposé à l'action de la chaleur, il décrépite fortement, il fond, se décompose et donne pour produit de l'acide nitreux et de l'oxigène. C'est ce sel que l'on emploie pour avoir de l'acide nitreux pur. Pour cela on le met dans une cornue de verre, à laquelle on adapte une allonge pour communiquer au récipient. Le sel fournit un liquide jaune qui est l'acide nitreux anhydre. Il faut refroidir le récipient pour le condenser.

Le nitrate de plomb en dissolution est décomposé par l'ammoniaque, de manière qu'il reste du nitrate avec excès de plomb. En mettant peu d'ammoniaque, on a un sous-nitrate de plomb composé d'un atome d'acide et de deux atomes de base. Pour former $\frac{1}{3}$ nitrate de plomb on met un peu plus d'ammoniaque. Si l'on met un excédant d'ammoniaque, il se forme alors un autre sel ou $\frac{1}{6}$ nitrate de plomb. Ensuite on aura beau mettre une plus grande quantité d'ammoniaque, le $\frac{1}{6}$ nitrate ne sera pas altéré.

SCD Lyon

Ces phénomènes ont fourni à M. Berzelius des argumens sur la composition de l'azote, qu'il considère comme formé d'oxigène et d'une base particulière qu'il appelle *ammonium*.

Nous avons ici quatre sels. Supposons que l'azote soit un corps simple; alors dans le nitrate neutre l'oxigène de l'acide est quintuple de l'oxigène de la base; dans le sous-nitrate ou $\frac{1}{2}$ nitrate, l'oxigène de l'acide sera égal à deux fois et demie celui de la base; dans le $\frac{1}{3}$ nitrate, il sera égal à une fois et deux tiers celui de la base; et dans le $\frac{1}{6}$ nitrate, il sera égal aux cinq sixièmes de celui de la base; mais ces nombres 5, 2 $\frac{1}{2}$, 1 $\frac{2}{3}$, ne sont pas en proportions simples.

Supposons que l'azote soit un oxide; il y aura un atome d'oxigène dans la base. Ainsi dans le nitrate neutre, il y aura six fois l'oxigène de la base; dans le $\frac{1}{2}$ nitrate, trois fois l'oxigène de la base; dans le $\frac{1}{3}$ nitrate, deux fois celui de la base, et dans le $\frac{1}{6}$ nitrate, une fois celui de la base. Or, les nombres 6, 3, 2, 1 sont en rapport simple; d'où

M. Berzelius conclut que c'est la dernière supposition qui est la vérité.

Ce sont des présomptions, mais ce ne sont pas des faits.

Le mercure forme deux oxides, le peroxide et le protoxide, et forme aussi deux sels. En dissolvant à froid le mercure dans l'acide nitrique, vous aurez un sel particulier qui renfermera un atome d'acide, un atome d'oxide et deux atomes d'eau.

Lorsqu'on broie le nitrate de mercure avec le sel marin, il se forme du chlorure.

Les divers sels de mercure ont la propriété de se décomposer par l'eau et de produire du turbith nitreux. Ces turbiths sont extrêmement variables.

Les nitrates de mercure se décomposent par l'action de la chaleur; il se dégage de l'acide nitreux, de l'oxigène, et il reste un précipité rouge. C'est ce précipité qui est tout-à-fait analogue au peroxide et que les alchimistes préparaient dans *l'enfer de Boyle*, c'est-à-dire en tenant le mercure plusieurs jours sur le feu dans un matras,

SCD Lyon

de manière que le col ne donnât passage à l'air que par une ouverture capillaire.

Pour obtenir le précipité d'une belle couleur, il faut prendre du pernitrate dont la cristallisation a été troublée.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Nitrate d'argent. — Action du charbon et du phosphore ; sa décomposition par l'hydrogène ; emploi de ce procédé pour argenter les étoffes. — Moyen d'obtenir ce nitrate pur avec de l'argent contenant du cuivre. — Hyponitrites. — Leur composition ; leurs caractères. — Hyponitrite de plomb. — Hyponitrites basiques. — De la poudre à canon ; nature du charbon à employer dans sa composition. — Proportions de la poudre. — Sa préparation par le battage, les meules et les cylindres. — Action de la poudre dans les armes. — Gaz qu'elle donne en brûlant. — Des chlorates. — Leur action sur les combustibles. — Chlorate de potasse. — Action des combustibles. — Danger de son emploi pour fabriquer la poudre. Allumettes oxigénées. — Préparation du chlorate de potasse.

L'acide nitrique attaque très bien l'argent : cet acide est même son véritable dissolvant. Il se dégage du gaz nitreux ou deutoxide d'azote parfaitement pur, et il se forme une dis-

SCD Lyon 1

solution qui est du nitrate d'argent. Cette dissolution est acide quand on la conserve liquide; mais, si on l'évapore, on peut avoir un sel neutre. Ce sel est même du petit nombre de ceux qu'on peut regarder comme parfaitement neutres. Cela prouve que l'argent a une grande affinité pour les acides, et qu'il a un pouvoir neutralisant plus puissant que les autres bases, et peut chasser de leur combinaison les acides, qui n'auraient pas la même force, en supposant que la dissolubilité n'ait pas une influence sur ce fait, ce que nous ne pensons pas.

Le nitrate d'argent peut être obtenu en cristaux bien formés, quand il contient un petit excès d'acide. Ce sont alors des prismes rhomboïdaux droits, mais aplatis, ou des lames rhomboïdales qui se croisent en divers sens; lorsqu'il est neutre, il cristallise plus difficilement.

Il est formé d'un atome d'argent et d'un atome d'acide nitrique.

L'eau en dissout à peu près son poids, à la température ordinaire.

SCD Lyon

L'alcool en prend le quart de son poids.

Il est fusible à une chaleur moins élevée que la chaleur rouge, et coule alors comme de l'eau. Une température plus élevée le décompose; il donne de l'acide nitreux et de l'oxigène.

Quand l'argent n'est point mêlé avec du cuivre, le nitrate fondu a une couleur gris-perle. C'est dans cet état qu'on l'appelle *pierre infernale*.

Quand l'argent contient du cuivre, le nitrate fondu a une couleur brune. En Pharmacie, il faut éviter le cuivre, ce qui n'est pas difficile. Supposons du nitrate d'argent contenant un dixième de cuivre; en le faisant fondre et élevant assez la température, le nitrate de cuivre se décomposant plus facilement que le nitrate d'argent, on peut de cette manière purger le nitrate d'argent du cuivre qu'il contenait, en perdant un peu d'argent qu'on trouve ensuite dans le résidu. Vous vous rappelez que le nitrate de cuivre se change au feu en sous-nitrate insoluble, et que, lorsqu'on pousse la chaleur au-delà de la chaleur rouge, on n'a pour résidu que de l'oxide de cuivre.

SCD Lyon 1

Il existe cependant d'autres moyens de purifier l'argent ; toutefois il vaut beaucoup mieux se servir d'argent parfaitement pur, qu'on se procure aisément dans le commerce.

Le nitrate d'argent exposé à la lumière a la propriété de noircir. On ne connaît pas la nature de ce phénomène, et l'on ne sait pas l'espèce de changement qui s'opère.

Lorsqu'on plonge dans une dissolution d'argent un tissu de nature végétale ou animale, de la toile ou de la soie, par exemple, et qu'on l'expose à la lumière, le nitrate noircit ce tissu très promptement et forme une couleur indélébile. On a profité de cette propriété pour marquer le linge et les étoffes. C'est la marque la plus sûre; car celles de fil se détachent très aisément, et quand on se sert de l'oxide de fer, on peut l'enlever par le moyen des oxalates. Les marques de nitrate d'argent sont ineffaçables.

Il faut quelques précautions pour s'en servir. Il ne faut pas prendre une liqueur qui coule comme l'eau, parce qu'elle ne resterait pas dans le point

où elle serait placée. A une dissolution de nitrate plus ou moins étendue, on ajoute un peu de gomme arabique, et on l'emploie comme l'encre. On rend l'étoffe un peu plus ferme avec du carbonate de soude ou même avec du savon; on la passe au fer chaud pour lui donner un certain poli, et l'on écrit dessus comme sur le papier. On peut faire aussi des dessins. On expose l'écriture à la lumière; elle devient brune d'abord, puis noire; quelquefois, pour mieux voir les traits que l'on trace, on ajoute au nitrate une matière colorante.

Le nitrate d'argent est facilement réduit par une foule de corps; et en effet l'acide nitrique lui-même n'est pas d'une difficile décomposition, non plus que l'oxide d'argent. Si l'on mêle du nitrate d'argent avec du charbon et que l'on chauffe à la température de l'eau bouillante, on obtient un dégagement de deutoxide d'azote et d'acide carbonique; l'argent passe à l'état métallique et cristallise très bien.

En exposant la dissolution d'argent mêlée avec

SCD Lyon 1

du charbon au contact de la lumière, il y a aussi décomposition, dégagement d'acide carbonique, de gaz nitreux, et l'argent reste. La lumière est absorbée; il y a élévation de température dans l'endroit où la lumière frappe, et l'on obtient le même résultat que par la chaleur.

On peut réduire le nitrate d'argent par le phosphore, soit par la voie humide, soit par la voie sèche.

Si l'on frappe sur un mélange de nitrate d'argent et de phosphore, il y a détonation.

Une foule de corps peuvent décomposer le nitrate d'argent. La plupart des métaux opèrent cette décomposition et se substituent à l'argent.

On a voulu faire quelques applications de cette propriété du nitrate d'argent dans les arts. Une Anglaise, miss Fulham, avait remarqué qu'en exposant une étoffe de soie enduite de nitrate d'argent au gaz hydrogène, le nitrate était réduit et l'argent précipité à l'état métallique. C'était un moyen pour faire des dessins argentés sur les étoffes.

SCD Lyon

Cette réduction s'opère, il est vrai, mais on n'obtient jamais l'argent parfaitement métallique; il est terne, irisé, et n'a pas le brillant qui lui est propre.

On peut réduire l'argent du nitrate par quelques acides qui ont beaucoup d'affinité pour l'oxigène, comme l'acide phosphoreux, etc.

On se sert du nitrate d'argent dans les laboratoires, sous le nom de *dissolution d'argent*. On préfère cette dissolution à celle par l'acide sulfurique, qui, dans beaucoup de cas, occasione des précipités dus à l'acide du sel.

Le nitrate d'argent est employé en Pharmacie : on en fait usage à l'intérieur et à l'extérieur. Il est cautérisant, et est connu sous le nom de pierre infernale. On ne doit se servir que de celui qui est gris; on a aussi remarqué qu'il est un puissant antiseptique. C'est une propriété commune à d'autres corps, particulièrement au chlorure de mercure, qui conserve très bien les matières animales et végétales.

La dissolution des monnaies d'argent dans l'a-

SCD Lyon 1

cide nitrique est verte, parce qu'il y a du cuivre dans les pièces d'argent.

Si l'on voulait purifier une semblable dissolution du cuivre qu'elle renferme, on prendrait une portion de ce nitrate que l'on mettrait séparément dans un verre, et que l'on décomposerait par un excès de potasse ; le précipité brun d'oxides d'argent et de cuivre serait lavé jusqu'à ce qu'on eût enlevé tout le nitrate de potasse. En jetant ensuite cet oxide dans la dissolution d'argent restante, comme l'argent est plus neutralisant ou a plus d'affinité que le cuivre pour l'acide nitrique, il déplace et précipite le cuivre qu'elle contient.

On peut aussi purifier la dissolution par le moyen d'un peu de potasse, qui précipite l'oxide de cuivre de préférence à l'oxide d'argent ; et comme le nitrate de potasse qui se produit ne donne lieu à aucun précipité dans les dissolutions avec lesquelles on mêle le nitrate d'argent, il est tout-à-fait indifférent dans la liqueur.

Voilà tout ce que nous dirons des nitrates métalliques : les autres ont peu d'intérêt. Vous êtes

SCD Lyon

maintenant en état de vous figurer les propriétés de ces sels qui sont tous solubles, à l'exception de quelques nitrates basiques, et facilement décomposables.

A côté des nitrates se trouvent les *hyponitrites*. Il y a deux acides au-dessous de l'acide nitrique, l'acide nitreux et l'acide hyponitreux. L'acide nitreux est formé de 1 atome d'azote et de 4 atomes d'oxigène, ou bien, en volume, de 1 d'azote et 2 volumes d'oxigène, ou bien encore, comme on peut l'obtenir avec le deutoxide d'azote, il est formé de 1 volume de gaz oxigène et de 1 de gaz nitreux, qui contient 1 d'azote et 1 d'oxigène.

L'acide hyponitreux est formé de 1 atome d'azote et de 3 d'oxigène, en sorte que nous avons cette série fort naturelle pour les combinaisons de l'oxigène et de l'azote :

1 atome d'azote et	1 d'oxigène	produisent le protoxide d'azote.
1 d'azote	2 d'oxigène	le gaz nitreux.
1 d'azote	3 d'oxigène	l'acide hyponitreux.
1 d'azote	4 d'oxigène	l'acide nitreux.
1 d'azote	5 d'oxigène	l'acide nitrique.

SCD Lyon 1

Ainsi l'azote donne trois acides ; mais il n'y en a que deux, l'acide nitrique et l'acide hyponitreux, qui se combinent avec les bases. Lorsqu'on présente une base à l'acide nitreux, il se décompose, dégage de l'oxide d'azote, et produit un hyponitrite.

L'acide hyponitreux est formé, avons-nous dit, de 1 atome d'azote égal à 1,77036, et de 3 d'oxigène, ce qui donne, pour le poids atomistique de ce corps, 4,77036. En réunissant ce nombre à celui qui représente le poids de chaque base, vous aurez celui des différens sels.

Voici les caractères génériques de ces sels.

Ils sont toujours décomposés par la chaleur, et donnent des résultats analogues à ceux que donnent les nitrates.

Lorsqu'on les expose à l'action de la chaleur avec les combustibles, ils se décomposent et brûlent les combustibles comme le font les nitrates, mais avec beaucoup moins d'intensité, parce que, dans les hyponitrites, nous n'avons que 3 atomes d'oxigène, et que nous en avions 5 dans les ni-

SCD Lyon

trates. L'affinité pourrait jouer un rôle dans cette combustion, mais nous avons trop peu de notions à cet égard pour en tenir compte.

Aussitôt que l'on verse sur les hyponitrites un acide, par exemple, des acides sulfurique ou nitrique faibles, il se produit un dégagement de vapeurs rutilantes, qui sont de l'acide nitreux. L'acide hyponitreux se décompose en deux parties, en acide nitreux et en azote.

Lorsque l'on verse de l'acide sulfureux sur un hyponitrite, il y a décomposition de l'acide hyponitreux et formation d'acide sulfurique.

Lorsqu'on mêle de l'acide hydrochlorique avec de l'acide hyponitreux, celui-ci ne se décompose pas. Aussi ce mélange ne dissout pas l'or, comme fait l'acide nitrique uni à l'acide hydrochlorique, et qui forme ce qu'on appelle l'eau régale.

Les dissolutions des divers hyponitrites tenues en ébullition étant étendues d'eau, se décomposent. Il se forme des sous-nitrates en quantité suffisante pour saturer un tiers de la base, et il se dégage de l'azote.

SCD Lyon 1

Enfin, les divers hyponitrites mêlés à la dissolution rouge de manganèse, la décomposent promptement, et ramènent le manganèse au minimum d'oxidation.

Autrefois on donnait le nom de nitrites à des sels qui produisaient des vapeurs rouges par les acides; mais depuis que l'on connaît l'acide hyponitreux, c'est-à-dire depuis l'analyse de plusieurs sels faite par MM. Berzelius et Chevreul, on a vu que ces sels étaient des hyponitrites.

Parmi les hyponitrites, on ne connaît bien que celui formé par le plomb. En faisant bouillir du plomb avec du nitrate de plomb, le métal entre en dissolution peu à peu, et il se forme un $\frac{1}{2}$ hyponitrite de plomb, parce qu'il y a excès de base. Proust supposait qu'il se formait un sous-oxide, et que c'était un nitrate à un degré inférieur d'oxidation, tandis qu'il est certain que l'oxigène reste constant dans l'oxide. Si l'on prend 100 parties de nitrate de plomb cristallisé et 78 parties de feuille de plomb ou de plomb extrêmement divisé, en faisant chauffer de manière à

SCD Lyon 1

bouillir, on obtient un sel qui, par le refroidissement, cristallise en belles aiguilles dorées. Ce sel est un $\frac{1}{2}$ hyponitrite de plomb, formé de deux atomes d'oxide de plomb et d'un atome d'acide hyponitreux. Il a une réaction alcaline sur les papiers réactifs. L'eau le dissout en petite quantité; voilà pourquoi il se sépare de la dissolution par le refroidissement. Il n'en reste qu'une faible portion dans l'eau-mère.

L'acide sulfurique décompose facilement ce sel, dont M. Dulong a fait l'analyse.

L'acide carbonique que l'on fait passer dans une dissolution de $\frac{1}{2}$ hyponitrite de plomb a la propriété d'enlever la moitié de l'oxide de plomb et de le précipiter à l'état de carbonate. Il reste en dissolution un hyponitrite de plomb neutre.

On obtient aussi de l'hyponitrite de plomb neutre en versant une petite quantité d'acide sulfurique sur le $\frac{1}{2}$ hyponitrite de plomb.

En mettant une plus grande quantité de plomb avec le nitrate de plomb, on obtient un liquide

SCD Lyon 1

jaunâtre qui donne par l'évaporation des cristaux octaédriques réguliers comme ceux du nitrate de plomb; mais au lieu d'être blancs, ils sont jaunes.

Ce sel a les caractères des hyponitrites. C'est un $\frac{1}{3}$ hyponitrite; il contient une proportion d'eau. Si on le fait chauffer à la température de l'eau bouillante, il se décompose et donne du deutoxide d'azote.

Il y a un troisième hyponitrite de plomb que l'on obtient en faisant bouillir du plomb jusqu'à refus de dissolution dans le nitrate de plomb. Si vous prenez 2 parties de nitrate, 3 parties de plomb et 100 parties d'eau, en faisant bouillir jusqu'à ce que le tout soit dissous, vous obtiendrez un sel rouge brique pâle et qui sera le $\frac{1}{4}$ hyponitrite. Ce sel contient une proportion d'eau, et en raison de la grande quantité de plomb qu'il renferme il est moins soluble que les autres.

Voilà les trois sels qui ont été étudiés par MM. Berzelius et Chevreul. On sait qu'il existe

beaucoup d'autres hyponitrites, mais il n'ont pas été examinés.

Pour former de l'hyponitrite de cuivre, on prend une dissolution de sulfate de cuivre et l'on y verse avec précaution de l'hyponitrite de plomb; l'hyponitrite de cuivre se forme et reste en dissolution, tandis que le sulfate de plomb se précipite.

On fera de la même manière l'hyponitrite de fer. On ne sait rien de positif sur ces sels, qui n'ont pas été étudiés.

Je ne terminerai pas l'histoire des nitrates sans parler de l'une de leurs applications les plus importantes.

La poudre dont on se sert pour la chasse et pour la guerre est un mélange intime de trois substances que vous connaissez, de soufre, de charbon et de nitre. Le nitre doit être pur; s'il était mêlé à des chlorures, la poudre serait mauvaise et plus difficile à garder, parce que les chlorures sont déliquescens.

Le soufre s'obtient facilement pur par la dis-

SCD Lyon 1

tillation. Une bonne qualité de charbon est moins aisée à se procurer.

Le charbon a une très grande influence relativement à la qualité de la poudre, en raison de la manière dont il a été préparé. Il est très variable, selon le végétal qui l'a fourni. Les bois durs donnent un charbon plus compacte que celui des bois jeunes et tendres, comme les bois de bouleau, de saule, de peuplier. Les charbons légers peuvent se réduire facilement en poudre très fine, et en même temps ils sont d'une inflammation très rapide ; les charbons compactes brûlent difficilement. Le mode de carbonisation a aussi de l'influence sur la qualité du charbon. En effet, si l'on poussait la carbonisation jusqu'au rouge blanc, le charbon serait privé d'hydrogène ; il ne resterait que le carbone mêlé aux parties terreuses qui donnent les cendres. Lorsqu'il est amené à cet état de calcination, il est le moins combustible possible ; il rougit dans le feu et s'éteint promptement à l'air. Mais, si l'on prend du charbon peu calciné, le moins possible

même, mais assez pour le rendre pulvérisable, et pour être dans cet état qu'on appelle *charbon roux*, vous aurez la qualité de charbon la meilleure: il forme la poudre rousse, bien supérieure à celle qui est faite avec du charbon noir. Ce n'est qu'en broyant fortement le charbon qu'on s'aperçoit de sa couleur. Si l'on examine la nature du charbon roux, on trouve qu'il contient encore de l'hydrogène, qu'il brûle beaucoup mieux quand on l'enflamme, et qu'il continue à brûler en le retirant du feu. Ce n'est que depuis que l'on connaît cette condition que l'on est parvenu, en France, à faire des poudres aussi bonnes et même meilleures que celle des Anglais qui, pendant un certain temps, nous avaient devancés; elles sont même trop fortes pour les armes à feu d'une grande force, comme les canons, dont le métal est un alliage qui oppose moins de résistance que le fer.

Voici les proportions des matières qui forment la poudre : en France, pour la poudre de guerre, on emploie 75 parties de nitre, 12 parties $\frac{5}{10}$ de

SCD Lyon 1

charbon et 12 parties $\frac{5}{10}$ de soufre. Il peut y avoir des variations à cet égard.

Pour la poudre de chasse, on emploie 78 parties de nitre, 12 de charbon, 10 de soufre.

La poudre anglaise est faite avec 75 parties de nitre, 15 ou 16 de charbon, 10 ou 9 de soufre.

Les autres peuples ont des proportions qui varient un peu.

Étant données ces trois substances dans les proportions que nous venons d'indiquer, il faut obtenir un mélange intime; car plus le mélange est intime, et plus la poudre a de force. Je n'entrerai pas dans les détails du procédé mécanique que l'on emploie pour faire ce mélange: le simple pilon suffit pour cela; mais il y a des moyens plus parfaits en usage dans les ateliers du gouvernement. On met les matières avec des balles de métal dans des tonneaux qui tournent, ou bien on les écrase sous une meule pesant 5 à 6 mille kilogrammes : on obtient ainsi une matière très divisée et très comprimée. Cette matière, mêlée avec un peu d'eau, forme ce

SCD Lyon

qu'on appelle des *galettes*, que l'on fait passer à travers des cribles, pour avoir la poudre en grains.

Il y a un procédé pour faire la poudre parfaitement ronde. Il consiste à prendre la poudre grainée comme on le fait ordinairement, et à la mettre avec de la poudre en poussière, dans une tonne tournante, en arrosant avec un peu d'eau (10 à 12 pour cent); chaque grain s'en imbibe, et vous concevez ensuite qu'à ces grains humides et difformes s'attache la poussière, par couches concentriques, et que l'adhésion est intime par suite de l'affinité capillaire : le petit grain devient le noyau d'une sphère dont les couches supérieures sont concentriques; cette sphère est dure, dense et d'une rondeur parfaite.

On tamise cette poudre à travers des tamis dont les mailles sont plus ou moins fortes, et l'on a de la poudre ronde de plusieurs grosseurs. Cette poudre ne s'égrène pas facilement sous les doigts, parce qu'elle n'a pas d'inégalités qui opposent de la résistance au frottement.

SCD Lyon 1

On mêle aussi les substances qui composent la poudre par un autre procédé que ceux que nous avons rapportés: il consiste à écraser les trois matières dans des mortiers en bois avec des pilons en bronze; quand les substances sont pulvérisées, on y mêle de l'eau pour donner la consistance d'une pâte et l'on graine ensuite.

Voilà, en général, comment on fait la poudre.

Pour avoir la poudre la plus inflammable, il faut que le charbon ne soit pas dur et que les grains ne soient pas trop denses. Quand la poudre a une trop grande densité, elle ne brûle qu'à la superficie; quand elle est poreuse, la flamme pénètre dans les interstices, la poudre brûle tout entière et très rapidement. De là il arrive que certaines poudres très légères, et d'ailleurs de fort mauvaise qualité, s'enflamment avec tant de violence qu'elles font éclater les armes. Il faut encore avoir égard à la grosseur des grains de la poudre. Les petits grains valent mieux pour la chasse: une poudre en gros grains serait en partie projetée, sans être enflammée. Dans les canons, une poudre

SCD Lyon 1

fine ferait éclater l'arme. La poudre de mines exige des grains plus gros encore, parce qu'il suffit de produire des ruptures, et l'on doit éviter les explosions violentes.

Les poudres faites avec les précautions dont je viens de parler ont une supériorité très grande sur les anciennes : la poudre royale, dont se servent maintenant les chasseurs, doit être employée en plus petite quantité. La charge des canons n'est plus aussi considérable qu'elle était. Les effets de la poudre dépendent de l'instantanéité de l'inflammation. Il ne faut pas croire cependant que la meilleure poudre serait celle qui s'enflammerait instantanément ; on aurait alors de la poudre fulminante qui brise toutes les armes dans lesquelles on la met, et qui ne jette pas les projectiles fort loin. Nous avons des substances fulminantes, comme l'iodure d'azote, le chlorure d'azote, qui détonent instantanément ; quand on les touche, elles font entendre un grand bruit. Les poudres fulminantes d'argent et de mercure produisent le même résultat, et font un bruit environ mille fois

SCD Lyon 1

plus grand que la poudre ordinaire. On ne pourrait les employer dans les armes.

Voici ce qui se passe dans l'inflammation de la poudre. Sa combustion donne naissance à des gaz qui se dégagent. Si cette combustion a lieu de manière que le mobile ne soit chassé de l'arme que quand la poudre est tout entière enflammée, vous sentez que l'action de la poudre sera alors complète et que son effet sera bien plus grand que si elle s'enflammait dans un seul endroit. Il faut donc que la poudre ait le temps de s'enflammer successivement pendant que le mobile est dans l'arme. L'arme serait exposée à être détériorée si la combustion était plus rapide. Voilà pourquoi il y a une limite dans les perfectionnemens à donner à la fabrication de la poudre, et qu'en cherchant à améliorer, on risque de tomber dans de grands inconvéniens.

Pour donner une idée de l'instantanéité de l'inflammation, je prends les matières de la poudre, mais mal mélangées, je les mets dans une cuillière de fer sur les charbons: le mélange fusera et pro-

SCD Lyon

duira ensuite une détonation comme si elle était dans un mousquet.

La même matière jetée sur des charbons, fuse et s'enflamme avec explosion.

Les effets de la poudre sont très aisés à expliquer. Dans l'inflammation, il se forme des gaz en très grande quantité : nous avons l'azote, provenant de la décomposition de l'acide nitrique; l'acide carbonique, qui est le résultat de la combustion du charbon, et aussi un peu d'acide de carbone. De ces trois gaz, les deux premiers sont en quantité considérable. Or, ces gaz occupent un espace très grand : la poudre ordinaire enflammée donne des gaz qui, étant recueillis, occupent un volume 450 fois plus grand que l'espace occupé par les matières qui les produisent. Mais les gaz provenant des détonations dans les armes ou dans les mines occupent un volume bien plus grand encore et qu'on ne saurait mesurer, parce que dans les détonations il y a production d'une si grande quantité de chaleur, qu'elle doit dilater les gaz d'une manière énorme. On ne peut pas même apprécier

SCD Lyon 1

par approximation le volume que peuvent avoir les gaz; par des calculs établis sur des probabilités, on a trouvé qu'il devait être excessif et que la température pouvait s'élever à trois ou quatre mille degrés.

Les gaz sont composés de la manière suivante: sur 100 parties, il y a 53 parties d'acide carbonique, 42 d'azote et 5 d'oxide de carbone. Mais ces résultats varient suivant les poudres; ce sont les anciennes poudres qui ont donné ceux que nous venons de rapporter.

Nous allons maintenant nous occuper d'un autre genre de sels; ce sont les chlorates, qui renferment un acide que vous connaissez et qui a la propriété de neutraliser tous les corps. Les chlorates ont à peu près les mêmes caractères que les nitrates, et sont aisés à connaître. Lorsqu'on les expose à l'action de la chaleur, ils se décomposent en totalité comme les nitrates, mais en donnant des produits différens. Ils donnent constamment de l'oxigène pur, et il reste un chlorure ou bien un oxide. Les chlorures alcalins nous donneraient

SCD Lyon 1

de l'oxigène et un chlorure. La quantité d'oxigène qui se dégage est considérable : elle est égale à six atomes ou aux deux cinquièmes du poids du sel pour le chlorate de potasse.

En raison de cette facile décomposition, lorsqu'on les projette sur les charbons, vous concevrez ce qui arrive : la déflagration est considérable parce qu'il y a beaucoup d'oxigène.

Dans l'acide chlorique, le chlore et l'oxigène sont retenus avec moins de force que l'azote et l'oxigène dans l'acide nitrique ; de sorte qu'il faut considérer le chlore comme pouvant céder beaucoup d'oxigène. Dans les chlorates, il peut en céder six proportions.

Chauffés avec les corps combustibles, avec le soufre, par exemple, les chlorates donnent une grande quantité d'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

Quand on les traite par l'acide hydrochlorique, ils donnent du chlore et du protoxide de chlore ; traités par l'acide sulfurique, ils donnent de l'oxide de chlore.

SCD Lyon 1

Les chlorates sont tous solubles.

Le nombre atomique de l'acide chlorique est. 9,42650
formé d'un atome de chlore. . 4,42650
Cinq atomes d'oxigène. . . 5.

Tous les chlorates seraient intéressans à étudier; mais jusqu'ici on n'a obtenu l'acide chlorique qu'en petite quantité. On ne connaît bien que le chlorate de potasse, que l'on prépare facilement en grand. Il y a aussi quelques chlorates en usage dans les laboratoires qu'il est important de connaître.

Le chlorate de potasse est un sel tout-à-fait anhydre. Il est formé d'un atome d'acide et d'un atome de base; on l'obtient cristallisé en petites lames rhomboïdales qui s'épaississent en se superposant et forment un prisme. La saveur en est à peu près la même que celle du nitrate de potasse. L'eau à froid en dissout peu; elle en dissout beaucoup à chaud. 100 parties d'eau à zéro en dissolvent 3,3 parties; à 15°,4, elles en dissol-

SCD Lyon 1

vent 6; à 49°,1, 19; à 71°,9, 60; à 104°,8, 60,2.

La solubilité du chlorate de potasse est une propriété qu'il est utile de connaître pour sa préparation.

Exposé à l'action de la chaleur, il fond assez facilement; mais il faut porter la température à 400° environ, car il ne fond pas à 360°. On peut le couler lorsqu'il est en fusion. Si l'on chauffe plus fortement, il se décompose et donne 6 atomes d'oxigène, et il reste du chlorure de potassium, c'est-à-dire que les 5 atomes d'oxigène de l'acide et l'atome d'oxigène du potassium se dégagent.

Le chlorate de potasse se décompose aussi, étant mêlé avec les corps combustibles, et même il détone lorsque le mélange est un peu intime. On peut faire détoner par la percussion un mélange de soufre et de chlorate de potasse : la détonation est considérable, et il faut faire la percussion avec précaution; il se dégage de l'acide sulfureux.

Le chlorate de potasse mêlé au charbon, au

SCD Lyon 1

benjoin, à diverses matières résineuses, détone aussi par la percussion.

Il faut voir dans la percussion deux modes d'action : d'abord elle rapproche les parties et augmente l'affinité de leurs élémens; puis elle développe de la chaleur, qui est la conséquence du rapprochement des parties.

Le phosphore, qui est éminemment combustible, détone plus fortement que les autres corps; il faut même des précautions pour ne pas courir de danger en faisant cette expérience. On opère le mélange sous l'huile térébenthine, et on le fait détoner par petites parties.

Enfin, je puis dire que la plupart des métaux facilement oxidables, que leurs sulfures même, ont la propriété de détoner par le choc étant mêlés avec le chlorate de potasse : dans ce cas, le chlore reste toujours avec le potassium.

Les acides que l'on verse sur le chlorate de potasse, particulièrement l'acide sulfurique, le décomposent : il se dégage du deutoxide de

chlore, formé de deux volumes d'oxigène et d'un volume de chlore.

Lorsqu'on jette du chlorate de potasse dans de l'acide sulfurique concentré, il y a production de chaleur suffisante pour enflammer les corps combustibles, comme le soufre, les résines. C'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation des *allumettes oxigénées*. On prend trois parties de chlorate de potasse, une partie de soufre, une partie de sucre, le tout en poudre, et une demi-partie de gomme arabique; on mêle d'abord les trois premières substances; on ajoute la gomme avec un peu d'eau, pour en faire une pâte que l'on colore, si l'on veut, avec du cinabre, et l'on met un peu de cette pâte au bout d'une allumette soufrée. Lorsqu'on plonge l'allumette dans de l'acide sulfurique concentré, il y a production de chaleur, décomposition rapide du chlorate et inflammation des corps combustibles.

On a cherché à faire de la poudre avec le chlorate de potasse.

On en a beaucoup fabriqué à Essone; mais

SCD Lyon 1

cette fabrication, malgré les précautions qui ont été prises, a causé des accidens dont vous avez sans doute entendu le récit, et l'on a été obligé d'y renoncer. On a même décomposé la poudre qui avait été faite, parce qu'elle s'enflammait au moindre choc quand on la transportait. Il y en avait un dépôt près de la Salpétrière. On a lavé cette poudre : le chlorate de potasse qui en est provenu a servi à faire des allumettes ; c'est même le seul emploi qu'il ait trouvé.

La poudre de chlorate de potasse ayant la propriété de s'enflammer par le choc, on a imaginé d'en faire usage pour l'amorce des fusils et pour faire des fusils à percussion. Chaque armurier avait une petite recette particulière ; mais on a abandonné cette amorce, parce qu'on a bientôt reconnu qu'elle avait le grand inconvénient de détériorer le canon du fusil par la grande humidité qu'elle produit.

On fait maintenant des amorces avec du fulminate de mercure ; on pourrait même en faire usage pour les armes de guerre.

SCD Lyon 1

Le chlorate de potasse n'existe pas dans la nature.

En faisant arriver du chlore dans une dissolution de potasse peu concentrée, il se forme d'abord un composé que l'on a désigné sous le nom de chlorure de potasse; composé fort remarquable par sa propriété de détruire les couleurs végétales et animales, et de servir au blanchîment.

Si la dissolution de potasse est très étendue d'eau, il ne se forme que le chlorure dont nous venons de parler et que quelques chimistes ont nommé chlorite de potasse; mais si la dissolution de potasse est concentrée, arrivée à un certain terme de saturation, il se fait un partage entre les composés du chlore et de la potasse, et ce partage est déterminé par le peu de solubilité des composés nouveaux qui se forment.

Prenons 6 atomes de potasse et 6 atomes de chlore: si la dissolution est concentrée, il y a formation de chlorate de potasse presque insoluble et qui se précipite, et de chlorure de potassium qui reste en dissolution.

SCD Lyon 1

En effet 6 atomes de potasse combinés avec 6 atomes de chlore donneront les résultats suivans:

1°. 5 atomes de potasse fourniront 5 atomes d'oxigène qui, unis à 1 atome de chlore, produiront 1 atome d'acide chlorique. Cet acide se combinera avec 1 atome de potasse, et formera le chlorate de potasse insoluble.

2°. Il restera 5 atomes de potassium et 5 atomes de chlore qui composeront le chlorure de potassium, lequel restera en dissolution.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Chlorate de potasse. — Chlorate de soude. — Chlorate d'ammoniaque. — Chlorate de baryte. — Sa préparation par le chlorate de potasse. — Chlorate de strontiane. — Chlorate et chlorure de chaux. — Emploi du chlorure de chaux pour le blanchiment; sa décomposition par l'acide carbonique et par la lumière. — Eau de Javelle. — Chlorates oxigénés. — Chlorate oxigéné de potasse. — Bromates. — Iodates. — Iodate de potasse. — Iodate de soude. — Iodate d'ammoniaque. — Iodate de baryte, de strontiane et de chaux. — Existence problématique des iodites. — Sels formés par les hydracides. — Nature de ces combinaisons. — Fluorures et hydrofluates. — Hydrofluate d'ammoniaque; son action sur le verre. — Hydrofluate de potasse. — Hydrofluate de soude. — Fluorure de calcium.

Dans cette séance, nous allons poursuivre l'examen des chlorates. Nous en étions resté à celui de potasse. Je tâcherai aussi de suppléer à ce que n'a pas dit M. Thénard : je vous parlerai des chlorures, dont il ne vous a pas entretenus.

SCD Lyon 1

Lorsqu'on fait passer du chlore à travers une dissolution très faible de potasse, on obtient du chlorure de potasse. Le chlorure de potasse est un liquide ayant une odeur qui rappelle celle du chlore, qui détruit les couleurs végétales, et se décompose facilement par la chaleur.

Mais si, dans une dissolution concentrée de potasse, on fait passer du chlore, lorsqu'on sera arrivé à un certain terme, il se fera un partage, et il y aura production de chlorate de potasse et de chlorure de potassium, par la combinaison des élémens de l'eau. Le chlorure de potasse est plus aisé à décomposer que le chlorate de potasse et que le chlorure de potassium; c'est pourquoi ces derniers se forment dans la dissolution concentrée, parce que les élémens tendent sans cesse à former des combinaisons plus stables.

Le chlorate de potasse se précipite, et on le sépare du chlorure de potassium.

On peut former de la même manière les autres chlorates.

La véritable manière de préparer le chlorate

SCD Lyon 1

de soude est de combiner de l'acide chlorique avec la soude. On ne prépare en grand, dans les arts, que le chlorate de potasse. Le chlorate de soude est plus soluble que le chlorate de potasse.

Le chlorate d'ammoniaque ne peut être fait que par la combinaison directe de l'acide avec l'ammoniaque. Si l'on fait passer du chlore à travers l'ammoniaque, celle-ci se décompose instantanément, il se dégage de l'azote, et il y a formation d'hydrochlorate dammoniaque.

Le chlorate d'ammoniaque projeté sur les charbons, brûle avec flamme, à peu près comme le nitrate d'ammoniaque. Il ne faudrait pas opérer la décomposition de ce sel dans un tube de verre, afin d'en recueillir le gaz, comme on fait ordinairement; il y aurait explosion. En général, quand vous voudrez faire des expériences de décompositions des matières qui peuvent fulminer par la chaleur, il faut les mêler avec des substances inertes, comme le sable, le sulfate de potasse, etc. Les matières ainsi mêlées ne peuvent recevoir subitement l'impression de la chaleur, et l'on par-

SCD Lyon 1

vient ainsi à décomposer même les poudres les plus fulminantes.

Le chlorate de baryte est un sel que l'on peut former directement, mais avec difficulté. Le procédé le plus usité est celui de Wholer. Il cristallise en prismes quadrangulaires, coupés obliquement à leur sommet. 100 parties d'eau, à la température ordinaire, en dissolvent 12 parties.

Étant donné du chlorate de baryte, on n'a qu'à le dissoudre dans l'eau, y verser de l'acide sulfurique en tâtonnant, le sulfate de baryte se déposera, et il ne restera en dissolution que l'acide chlorique. C'est ainsi que l'on obtient cet acide.

Mais comment obtient-on le chlorate de baryte abondamment? C'est avec le chlorate de potasse. Il y a un acide que l'on nomme *fluorique silicé* ou *fluosilicique*, qui a la propriété de former avec la potasse un sel insoluble à froid. En mêlant cet acide en excès avec une dissolution de chlorate de potasse, il se forme une combinaison insoluble entre cet acide et la base, qui se séparent sous la forme d'une gelée que l'on n'aperçoit pas d'abord;

SCD Lyon 1

elle nage dans la liqueur, elle est transparente, et fait voir des couleurs irisées; elle se rassemble bientôt en tombant, et finit par devenir très épaisse. On la sépare par le filtre. C'est d'après cette propriété qu'on obtient le chlorate de baryte. On verse avec excès de l'acide fluosilicique dans une dissolution de chlorate de potasse, et ensuite on ajoute de l'eau de baryte, aussi en excès : il se forme du chlorate de baryte qui reste en dissolution, et une combinaison de la potasse avec l'acide fluo-silicique qui est insoluble On la sépare par le filtre; on fait passer un courant de gaz acide carbonique à travers la dissolution, pour en précipiter la baryte qui est en excès; on filtre de nouveau, et l'on chauffe pour dégager l'acide carbonique qui est resté dans la dissolution. On obtient ainsi du chlorate de baryte pur.

Le chlorate de strontiane se forme de la même manière.

Le chlorate de chaux est excessivement soluble. Il se forme en combinant directement la chaux

SCD Lyon 1

avec l'acide chlorique. Ce sel se décompose aisément.

Le chlorure de chaux est un produit que l'on forme aujourd'hui très en grand, et qui est employé pour remplacer le chlore ou le chlorure de potasse dans les opérations du blanchîment.

On obtient le chlorure de chaux en faisant arriver du chlore dans un lait de chaux ou sur de la chaux : on prend pour cela de la chaux hydratée, qui contient un atome d'eau. C'est la chaux plongée dans l'eau, qu'on laisse éteindre à l'air et qui se réduit en poussière. On met cette chaux en poudre impalpable sur des tablettes larges et peu profondes, placées les unes sur les autres dans une chambre; on fait arriver du chlore dans cette chambre, et la saturation se fait promptement à la surface et même à l'intérieur. Cependant quand on veut avoir du chlorure plus homogène, on retourne la chaux et on l'écrase.

Dans les laboratoires, si l'on veut en former, il suffit de faire passer du chlore à travers un lait de chaux. Le chlorure de chaux est ce que l'on

SCD Lyon 1

appelait autrefois le *muriate oxigéné de chaux*. Quelques chimistes le nomment actuellement *chlorite* de chaux; nous conservons le nom de chlorure.

Le chlorure de chaux détruit les couleurs végétales ou animales avec autant d'énergie que le chlorure de potasse : une même quantité de l'un ou de l'autre produit le même effet.

Il y a des circonstances où il se forme du chlorate de chaux en préparant le chlorure; c'est lorsque la température s'élève, ce qui a lieu quand on fait arriver trop abondamment le chlore sur la chaux. Le chlorate qui se forme est le tiers de celui qu'on obtiendrait si tout se changeait en chlorate. Il y a encore une autre circonstance qui donne un résultat semblable; c'est lorsqu'on élève la température artificiellement. Dans cette fabrication, qui est aujourd'hui très importante et dont les produits sont considérables, il suffit de faire passer lentement le chlore au travers de la chaux, et d'éviter que la température s'élève trop.

Le chlorure de chaux se dissout facilement,

SCD Lyon 1

mais il change alors de nature. A l'état solide, ce chlorure contient 1 atome de chlore et 2 atomes d'hydrate de chaux. Quand on le dissout, il se fait un partage : la moitié de la chaux se précipite sous forme d'hydrate, et le chlorure qui reste en dissolution n'est composé que d'un atome de chaux et d'un atome de chlore.

Comme le chlore est un corps gazeux, si vous faites passer une grande quantité d'acide carbonique dans la dissolution de chlorure de chaux, l'acide carbonique se combinera avec la chaux et la précipitera, et le chlore deviendra libre. Cela peut avoir lieu pour tous les chlorures d'oxides qui peuvent être décomposés par l'acide carbonique, que l'on fait arriver en quantité convenable dans leur dissolution.

On peut réciproquement décomposer les carbonates par le chlore : cela dépend de la quantité de chlore que l'on emploie.

Le chlorure de chaux peut donc s'altérer à l'air, dans lequel il y a toujours de l'acide carbonique; mais le chlorure de chaux, exposé à l'air, éprouve

SCD Lyon 1

encore une autre cause d'altération : c'est qu'il se décompose par l'action de la lumière ; il se forme alors du chlorate de chaux, et il reste du chlorure de calcium. Au bout de plusieurs mois, d'une année, le chlorure peut être détruit, et changé en chlorate et en chlorure de calcium.

Voilà les principaux phénomènes que nous présente le chlorure de chaux. Pour terminer son histoire, je dirai qu'il est facilement décomposé ; que l'acide sulfurique en dégage le chlore ; qu'il détruit les couleurs, et que s'il est concentré, il les détruit aussi bien que si l'on employait le chlore lui-même.

Nous ferons observer que l'opinion de ceux qui prétendent que le chlorure de chaux est un chlorite n'est pas fondée, puisqu'en faisant passer une grande quantité d'acide carbonique dans le chlorure de chaux, le chlore se dégage à l'état naturel : c'est donc du chlore qui est combiné avec la base.

Je ne parlerai pas des autres chlorures. Celui de potasse a été préparé anciennement à Javelle ;

SCD Lyon 1

c'est pour cela qu'on l'appelait *eau de Javelle*. On se sert maintenant du chlorure de soude, parce que la soude est à meilleur marché que la potasse. L'eau de Javelle peut être remplacée parfaitement par le chlorure de chaux.

Nous avons un genre de sels que l'on nomme chlorates oxigénés. En décomposant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique, on est parvenu à obtenir un acide qui renferme deux atomes d'oxigène de plus que l'acide chlorique.

Le comte Stadion, en traitant une partie de chlorate de potasse par deux parties d'acide sulfurique et chauffant légèrement en produisant une chaleur de 42° environ, a remarqué que l'acide chlorique se décompose de manière à former de l'oxide de chlore et un acide plus oxigéné que l'acide chlorique. Il y a production dans cette expérience de deutoxide de chlore, qui renferme deux volumes d'oxigène contre un volume de chlore, ou un atome de chlore contre quatre atomes d'oxigène. Ce gaz se dégage, et il se forme en même temps un acide nouveau qui reste

SCD Lyon

combiné avec de la potasse, tandis que l'acide sulfurique s'empare d'une autre portion de la potasse. Par des lavages convenables, on parvient à obtenir séparément le bi-sulfate de potasse et le chlorate oxigéné de potasse, qui est peu soluble et qui reste sur le filtre. Par une expérience bien soignée, on peut obtenir en chlorate oxigéné les vingt-huit centièmes du chlorate de potasse employé.

En admettant que le partage se fasse comme je viens de le dire, on trouve par la théorie qu'on devrait obtenir $\frac{1}{3}$ de chlorate de potasse en chlorate oxigéné de potasse.

On a de cette manière un sel qui peut représenter tout un genre ; on est parvenu à en retirer l'acide chlorique oxigéné en employant l'acide sulfurique.

Quand on a l'acide chlorique oxigéné, on peut le combiner avec les bases : les sels qu'il donne n'ont pas été étudiés en particulier.

Voici les caractères de ce genre de sels. Ils fusent avec violence sur les charbons, parce qu'ils

SCD Lyon 1

contiennent deux atomes d'oxigène de plus que les chlorates simples. Le résidu est du chlorure de potassium, si l'on fait fuser du chlorate oxigéné de potasse.

Il y a huit atomes d'oxigène dans ces sels : sept atomes dans l'acide et un dans la base; de sorte que le nombre atomique de l'acide chlorique oxigéné est. 11,42650

formé de 7 atomes d'oxigène. 7

1 atome de chlore. . . . 4,42650

Ces sels sont d'ailleurs parfaitement neutres. L'acide est puissant et neutralise toutes les bases.

Ils sont décomposés par les corps combustibles et par la chaleur.

Il faut cent parties d'eau pour dissoudre une ou deux parties de chlorate oxigéné de potasse. On l'a obtenu en cristaux très petits, qui paraissent être des octaèdres.

Après les chlorates, viennent des sels qui se placeraient naturellement ici : ce sont les *bromates*, genre connu depuis peu. Les phénomènes

SCD Lyon 1

qu'ils présentent ont beaucoup de rapport à ceux qu'offrent les *iodates;* nous n'entrerons dans aucun détail à cet égard.

Nous parlerons des *iodates*, parce que l'iode est un corps qui a de l'analogie avec le chlore, et parce que les sels qu'il donne présentent des phénomènes faciles à saisir qui expliqueront d'autres phénomènes.

L'acide iodique est formé d'un atome d'iode et de cinq atomes d'oxigène.

Le poids d'un atome d'iode est égal à.	15,37562
Le poids des cinq atomes d'oxigène est égal à.....	5
Donc le poids de l'atome de l'acide est égal à.....	20,37562.

Tous les iodates sont facilement décomposés par la chaleur rouge obscure, et il se produit avec certaines bases, comme la potasse et la soude, un dégagement d'oxigène supérieur en quantité à celui qui est dans l'acide, et il reste de l'iodure de potassium ou de sodium. La quantité d'oxi-

SCD Lyon 1

gène qui se dégage est de six atomes, dont cinq appartiennent à l'acide, et un à la potasse ou à la soude.

Vous concevez qu'à raison de cette quantité d'oxigène, les iodates, mis sur les charbons, activent la combustion.

D'autres iodates se décomposent en donnant de l'oxigène et de l'iode en même temps, et la base reste pure : c'est ce qui arrive en décomposant l'iodate de baryte, qui donne de la baryte pure. Il se produit cinq atomes d'oxigène appartenant à l'acide iodique; l'iode se dégage en même temps.

Les iodates de potasse et de soude se décomposent complètement, et les bases passent à l'état métallique.

Mis sur le feu, l'iodate de baryte donne lieu à un dégagement de vapeurs violettes.

Si l'on verse de l'acide sulfureux dans un iodate, l'iode est aussitôt précipité, et il y a formation d'acide sulfurique.

Nous ne citerons qu'un petit nombre d'espèces

SCD Lyon

d'iodates; la plus remarquable est l'iodate de potasse.

Je mêle de l'iode et de la potasse très étendue, il n'y a rien d'apparent dans la combinaison qui se forme; on dirait que les deux substances se sont dissoutes l'une dans l'autre; mais si l'on concentre la dissolution, il y a partage, et il se produit un précipité.

Il y a formation d'iodate de potasse et d'iodure de potassium : l'iodate se dépose; l'iodure reste en dissolution. On fait directement l'iodate avec de la potasse concentrée; c'est un sel blanc qui se précipite. Il se passe pour l'iode les mêmes phénomènes qu'avec le chlore. On soumet plusieurs fois l'iodate à la cristallisation pour l'obtenir pur. Nous n'entrerons pas dans d'autres détails sur cette préparation.

On forme de la même manière les iodates de baryte, de soude, de chaux. Ces sels sont tout-à-fait insolubles, la dissolution d'où ils se précipitent contient des iodures de barium, de sodium, de calcium.

SCD Lyon 1

L'iodate de potasse préparé comme je viens de le dire est en cristaux cubiques.

Cent parties d'eau à 14° en dissolvent 7 parties et demie.

Ce sel est anhydre et est composé d'un atome de base et d'un atome d'acide.

L'iodate de soude se prépare de la même manière : ses cristaux ont la forme cubique et il est anhydre.

En mettant assez d'iode dans une dissolution de soude pour que la liqueur commence à se colorer, on obtient des prismes hexaèdres coupés perpendiculairement à leur axe ; ils contiennent alors onze proportions d'eau.

L'iodate d'ammoniaque peut être obtenu par divers procédés. En prenant une dissolution de chlorure d'iode et en la saturant d'ammoniaque, il se forme du chlorure d'ammoniaque et de l'iodate d'ammoniaque que l'on peut séparer, parce que l'iodate est bien moins soluble que le chlorure.

L'iodate d'ammoniaque détone facilement.

SCD Lyon 1

Les iodates de chaux et de strontiane sont si peu solubles qu'il faut 500 parties d'eau pour en dissoudre une de ces sels.

Les iodates de baryte, de chaux et de strontiane sont tellement stables, que l'acide sulfurique les décompose difficilement; il ne les décompose même pas complètement.

Étant donné de l'iodate de potasse, en le versant dans une dissolution d'argent, on obtient de l'iodate d'argent.

Il n'y a pas long-temps qu'on a pensé à l'existence de l'*acide iodeux;* il est vrai qu'on ne l'a point encore obtenu isolé. On avait remarqué qu'en mettant de l'iode avec de l'iodate de soude et en faisant évaporer, on obtenait des cristaux bien terminés en prismes hexaèdres et dans lesquels on trouvait un excès d'iode.

On a pensé que ces cristaux sont des iodites, analogues aux hyposulfites. Il est certain qu'il y a là une combinaison particulière : est-ce un iodite, un hypoiodite? on n'en sait encore rien.

Nous aurions à continuer l'examen des sels

SCD Lyon 1

formés par les *oxacides;* mais nous suivons ici la méthode de M. Thénard, et nous devons nous occuper des sels formés par les *hydracides*.

Les *hydracides* sont très nombreux : ils sont formés par des corps combinés avec l'hydrogène et que l'on considère comme étant des acides. Ces acides, unis avec des bases, donnent des combinaisons que l'on nomme aussi *des sels*, quoiqu'elles dussent être nommées différemment. D'après les définitions ordinaires, un sel doit être la combinaison d'un oxacide avec une base. Dans l'origine, on n'a pas regardé le sulfure de potassium comme étant un sel : la présence d'une base ne suffisait pas pour faire porter la dénomination de sel à la combinaison dont elle faisait partie ; il fallait pour constituer un sel proprement dit un acide formé par l'oxigène et une base. Mais la ressemblance entre les propriétés des combinaisons des hydracides avec les bases, et les propriétés des combinaisons des oxacides avec les mêmes bases, a fait donner le nom de sels aux premières combinaisons comme aux secondes.

SCD Lyon

Quoi qu'il en soit, quand on combine un hydracide avec une base, on peut obtenir deux sortes de produits.

Si la combinaison de l'hydracide a lieu avec une base végétale, que l'on ne peut pas regarder comme étant un oxide, il est incontestable que cela donne naissance à un sel, puisqu'il faut appeler de ce nom les combinaisons des hydracides. La combinaison de l'ammoniaque avec un hydracide donne aussi naissance à un sel.

Mais si, au lieu d'ammoniaque, ou d'une base végétale, on combine l'hydracide avec une base oxigénée, voici ce qui arrive au moment de la combinaison : l'oxigène de la base s'unit à l'hydrogène de l'acide et forme de l'eau. Versez de l'acide hydrochlorique sur la baryte, la strontiane, et il se formera de l'eau en abondance ; le produit qui en résulte sera le même que si vous mettiez du barium, du strontium, avec du chlore.

Lorsqu'on prend de l'acide hydrochlorique et qu'on le combine avec de la potasse, il se forme

SCD Lyon 1

de l'eau et du chlorure de potassium. Cela est général pour toutes les bases oxigénées.

Ces composés sont solubles, du moins la plupart; ils ont de la saveur : quand on les décompose, ils dégagent de l'acide hydrochlorique; enfin, tout se passe comme si ces combinaisons étaient des hydrochlorates.

Si je verse de l'acide sulfurique sur du chlorure de potassium, l'eau se décompose; elle donne son oxigène au potassium pour produire de la potasse, et son hydrogène au chlore pour former de l'acide hydrochlorique.

L'étude de ces combinaisons ou des corps qui en résultent est embarrassante. On ne peut pas assimiler de tels corps aux sels, quant à leur nature; ainsi, en considérant la nature de ces substances, il est impossible de les placer parmi les sels; mais en considérant leurs propriétés, il est difficile de les ranger ailleurs.

Une question s'élève relativement aux combinaisons des hydracides. Nous avons dit qu'avec les bases oxigénées les hydracides formaient de

SCD Lyon 1

l'eau; mais nous avons dit ce qui se passait à sec. Qu'arriverait-il si l'on versait de la potasse liquide dans de l'acide hydrochlorique? Il se formera de l'eau. Comment s'en assurer? Cela est impossible. C'est en opérant par la voie sèche que l'on s'aperçoit qu'il y a formation d'eau, et l'analogie doit faire conclure que, dans le cas où l'acide et la base sont liquides, il s'est aussi formé de l'eau et un chlorure. On ne voit pas qu'il puisse se former autre chose. C'est ainsi que je suis conduit à admettre l'existence des chlorures dans l'eau même.

Telle est la théorie qui a été adoptée par un grand nombre de chimistes. Au reste, il est assez indifférent, quand on étudie un corps, de le regarder comme un chlorure ou un hydrochlorate, puisque les phénomènes sont les mêmes.

Nous n'avons cependant de sels d'hydracides d'une manière incontestable qu'avec l'ammoniaque et les bases végétales; quant aux autres combinaisons, elles sont hypothétiques.

Sans mettre trop d'importance à ces distinc-

SCD Lyon 1

tions, il nous sera permis, suivant les circonstances ou la facilité de l'explication, d'employer le mot de chlorure ou d'hydrochlorate. Quoi qu'il en soit, ces combinaisons ont des propriétés communes et qui dépendent de la présence du radical.

Le genre de sels qui se présente le premier à l'étude, est celui des hydrofluates ou des fluorures.

Le fluor n'a pas été obtenu séparément.

Il a pour nombre équivalent.... 2,33800

L'atome d'hydrogène est égal à... 0,12480

L'atome d'acide hydrofluorique est par conséquent..... 2,46280.

Si nous procédons d'une manière générale à l'examen des fluorures et des hydrofluates, nous trouverons que ces substances ont des caractères bien tranchés.

Lorsqu'on verse un acide sur un hydrofluate, de l'acide sulfurique, par exemple, il se produit aussitôt des vapeurs blanches d'acide hydrofluorique. Ces vapeurs ont une telle affinité pour la matière siliceuse, qu'elles attaquent le verre, le

SCD Lyon

corrodent, et peuvent même le percer d'outre en outre.

Lorsqu'on verse l'acide sur un hydrofluate, il n'y a de changement que dans le déplacement de l'acide hydrofluorique; mais si l'on verse l'acide sur un fluorure, il se produit de l'acide hydrofluorique. On peut reconnaître facilement le dégagement de l'acide, si peu qu'on ait de matière, en mettant le sel sur une lame de verre; l'acide hydrofluorique qui se dégage attaque le verre. Cependant, si l'on avait une petite quantité de sel mêlée à des matières étrangères, comme dans les essais minéralogiques, la présence de l'acide hydrofluorique serait un peu moins facile à constater; et si dans les matières mélangées il y avait de la silice, le gaz qui se dégage n'attaquerait pas le verre.

Les hydrofluates ou les fluorures n'éprouvent aucune action de la part des corps combustibles. Ils fondent sans altération, pourvu qu'ils ne contiennent pas d'eau. Quand ils en contiennent, ils sont décomposés en partie, et il reste un sous-sel ou l'oxide.

SCD Lyon 1

Les hydrofluates, ou fluorures solubles, ne précipitent pas le nitrate d'argent. Traités par l'acide sulfurique et l'oxide de manganèse, on n'obtient pas le fluor. Ils ne sont pas décomposés par l'acide nitrique.

Parmi les hydrofluates, nous avons à parler de l'hydrofluate d'ammoniaque, formé d'un atome d'acide et d'un atome d'ammoniaque. La véritable manière de préparer ce sel est de distiller un mélange de fluorure de sodium anhydre et de sel ammoniac : il se fait un double échange, et il se sublime de l'hydrochlorate d'ammoniaque en poudre ou en petits cristaux.

On se sert de ce sel pour graver sur le verre : on enduit le verre d'un corps onctueux; on dessine avec une pointe sur l'enduit, ce qui met le verre à nu, et l'on verse ensuite dessus une dissolution de sel qui n'attaque pas l'enduit, et corrode seulement les portions de verre qui sont à découvert.

M. Berzelius a donné un moyen de le préparer. Comme on ne peut opérer dans le verre, il prend un creuset de platine qu'il recouvre avec

SCD Lyon 1

un autre creuset du même métal; il chauffe le mélange de sel ammoniac et de fluorure de sodium, et l'hydrofluate d'ammoniaque s'attache au creuset supérieur.

Je passe maintenant à l'examen des fluorures, c'est-à-dire des combinaisons de l'acide hydrofluorique avec des oxides.

On prépare le fluorure de potassium, qui se présente le premier, en combinant de l'acide fluorique avec de la potasse; on examine si l'acide est neutralisé, on évapore pour faire cristalliser, mais on éprouve beaucoup de difficulté.

Ce sel est extrêmement soluble et déliquescent.

Il est formé d'un atome de fluor et d'un atome de potassium.

L'atome de fluor est égal à.	2,33800
L'atome de potassium est égal à. .	5,89916
Le poids de l'atome de ce sel est donc	8,23716.

Je viens de dire qu'on le faisait cristalliser difficilement à une température ordinaire, mais

SCD Lyon 1

à une température de 40°, on obtient des prismes quadrangulaires.

Ce sel peut dissoudre la silice sans devenir alcalin. Ses dissolutions attaquent le verre : si l'on veut le conserver pur, il ne faut pas le mettre dans le verre.

Quand ce sel est formé, on peut le combiner avec une nouvelle quantité d'acide fluorique, et l'on obtient un composé qui peut être désigné de deux manières. Si l'on prend du fluorure de potassium et que l'on y ajoute de l'acide hydrofluorique, en évaporant, on obtient un sel qui cristallise. C'est donc une combinaison définie, puisqu'il y a cristallisation. L'analyse a démontré qu'il contenait deux fois plus de fluor que le fluorure même. C'est un bi-hydrofluate de potassium.

Je n'entrerai pas sur ce sel dans des détails minutieux qui échapperaient aisément.

Le fluorure de sodium se fait de la même manière ; il cristallise en cubes comme le sel marin. Les combinaisons du fluor et celles

SCD Lyon 1

du chlore affectent des formes semblables; ils sont isomorphes dans plusieurs circonstances.

La dissolution de fluorure de sodium évaporée trop rapidement se recouvre d'une croûte, au lieu de donner des cristaux.

Ce sel attaque le verre et en est décomposé lui-même. Comme le chlorure de sodium, il n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid. Cent parties d'eau n'en dissolvent que quatre à une température ordinaire. Il a aussi la propriété de dissoudre la silice par la fusion. Seul, il fond plus difficilement que le verre.

Il existe aussi un sel contenant plus d'acide hydrofluorique.

Je passe au sel le plus important de ce genre, parce qu'il existe dans la nature.

Le fluorure de calcium, connu sous le nom de *spath fluor*, est formé d'un atome de fluor et d'un atome de calcium.

Il se présente avec des formes très belles, en cubes ou en octaèdres. Ce sel est complètement insoluble dans l'eau. Il décrépite fortement sur

SCD Lyon 1

les charbons ardens, et en même temps il fait apercevoir une propriété curieuse, celle d'une grande phosphorescence. Toutes les variétés du spath fluor ne jouissent pas de cette propriété au même degré. Le phénomène est frappant dans l'obscurité; c'est comme si l'on jetait du soufre sur les charbons : la lumière est bleuâtre. Lorsque le sel a été exposé à la chaleur, si on le laisse refroidir, il ne présente plus le même phénomène. Or, dans la nature, on trouve des spath fluor qui n'ont pas de phosphorescence; d'où l'on conjecture qu'ils ont été exposés à l'action de la chaleur, et que les autres ont été formés par l'eau. Il y a une espèce qui, lorsqu'on ne la chauffe pas trop fort, a la propriété d'être lumineuse plusieurs fois. La chaux fluatée de Lunébourg donne une lumière violette, verte ou bleue, selon le degré de température qu'elle a éprouvé; c'est ce que l'on remarque aussi avec le fluate de chaux fait artificiellement.

IMPRIMERIE DE HUZARD COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Fluorure de calcium; moyen pour le reconnaître en Minéralogie. — Manière de le préparer. — Fluorure d'aluminium. — Fluorures d'aluminium et de calcium, et d'aluminium et de potassium. — Fluosilicates. — Son action sur les bases sèches. — Fluosilicate d'ammoniaque. — Action de l'eau sur l'acide fluosilicique. — Acide hydro-fluo-silicique. — Son action sur les bases. — Chlorures; leurs caractères. — Action des acides. — Emploi des sels d'argent pour les reconnaître. — Hydrochlorate d'ammoniaque. — Action des bases à froid et à chaud sur ce sel. — Il est employé pour préparer l'ammoniaque et le sous-carbonate. — Sa préparation dans les arts. — Son existence dans les houillères, dans les produits des volcans.

Dans la dernière séance, nous avons parlé du fluorure de calcium qu'on rencontre dans la nature. C'est une substance formée d'un atome de fluor et d'un atome de calcium, qui se présente

SCD Lyon 1

sous de très belles formes cristallines, en cubes et en octaèdres. Sa densité dépasse trois fois et demie celle de l'eau, et est par conséquent considérable. Ce sel naturel est plus dur que le marbre; sur les charbons, il offre de belles apparences lumineuses bleues, violettes ou vertes, selon le degré de la chaleur. Il y en a une espèce qui conserve cette propriété après avoir été chauffée plusieurs fois; cependant il ne faut pas aller trop loin, parce qu'en général le feu fait perdre cette propriété. A Catherinebourg, on trouve une espèce qui, frottée avec la main, devient phosphorescente.

Le fluorure de calcium est très peu soluble dans l'eau et dans les acides. L'acide sulfurique lui-même, quoique concentré, ne produit pas à froid de décomposition sensible; à chaud, il dégage de l'acide hydrofluorique qui est très volatil.

L'acide sulfurique tient en suspension le fluorure de calcium, et forme une matière visqueuse qui se décompose lorsqu'on l'étend d'eau.

Le spath fluor exposé à la chaleur se fond sans éprouver de décomposition. Il s'appelle spath

SCD Lyon

parce qu'on le trouve en lames, et fluor, parce qu'il est susceptible de fondre.

En Minéralogie, pour reconnaître la présence du sulfate de chaux, on ajoute du fluorure de calcium, et le mélange fond facilement au chalumeau; réciproquement on reconnaît la présence du fluorure de calcium par le mélange de sulfate de chaux.

L'acide hydrofluorique ronge le verre. On emploie l'acide ou le sel à base de potasse qui en provient pour graver sur le verre; on en avait fait un art très simple, et dont les procédés sont imités de ceux employés pour la gravure à l'eau forte. Cet art a bien peu d'importance, parce qu'on peut graver sur le verre à la roue ou à la molette, et faire des dessins très finis; d'ailleurs les planches de verre auraient toujours l'inconvénient de se briser quand on voudrait prendre l'impression de la gravure.

Le fluorure de calcium se trouve assez abondamment dans la nature; il se trouve aussi dans les os des animaux, et particulièrement dans l'émail des dents, mais en petite quantité et dans

SCD Lyon 1

la proportion d'un centième. On le trouve aussi dans l'urine de l'homme, dans quelques circonstances, car cela n'est pas constant. M. Berzelius l'a reconnu dans quelques eaux thermales, et notamment dans celles de Carlsbad.

Pour avoir du fluorure de calcium pur, il faut le faire directement ou par double décomposition, en versant du nitrate de chaux dans du fluorure de potassium. L'insolubilité du fluorure de calcium détermine ici la décomposition.

M. Berzelius a indiqué un moyen de le faire qui peut servir dans beaucoup de circonstances. Ayant remarqué que le précipité de fluorure de calcium était gélatineux et difficile à laver, il a imaginé de le faire en décomposant du carbonate de chaux parfaitement pur, par l'acide hydrofluorique. Le fluate se précipite alors sous forme grenue, et dans cet état il se lave facilement.

Les fluorures de barium et de strontium n'offrent rien de particulier.

L'alumine se dissout très bien dans l'acide hydrofluorique; le sel qui en résulte a l'aspect gom-

SCD Lyon 1

meux et se dissout dans l'eau ; c'est un fluorure d'aluminium.

Tous les fluorures, comme tous les chlorures, dont les bases ont de l'affinité pour l'oxigène, lorsqu'ils sont dans l'eau se décomposent en partie, parce qu'ils décomposent une petite quantité d'eau dont l'oxigène s'unit à la base, et l'hydrogène au fluor ou au chlore. Si l'on chauffe la dissolution de fluorure d'aluminium étendue d'eau, cette décomposition a lieu, et l'acide hydrofluorique qui est formé se dégage.

Le fluorure d'aluminium a la propriété de se combiner avec le fluorure de calcium.

Il se combine aussi avec le fluorure de potassium. Si l'on verse du fluorure d'aluminium dans du fluorure de potassium, il se forme un composé gélatineux, contenant un atome de chacun des sels. Ce composé est un peu soluble dans l'eau.

Mais si l'on fait l'opération d'une manière inverse, si l'on verse du fluorure de potassium dans le fluorure d'aluminium, le composé est différent, et contient un atome de fluorure de potassium et un atome et demi de fluorure d'aluminium.

SCD Lyon 1

En versant le fluorure d'aluminium dans du fluorure de sodium, on obtient un composé neutre contenant un atome de l'un et de l'autre fluorure.

On peut dire que tous les métaux ont la propriété de se combiner avec l'acide hydrofluorique et de faire des hydrofluates solubles. Je citerai parmi ces combinaisons l'hydrofluate, ou plutôt le fluorure d'argent, qui est extrêmement soluble et cristallisable; propriété bien différente de celle du chlorure d'argent, qui est complètement insoluble.

Nous allons dire un mot de substances dont on ne connaissait pas bien la composition, mais qui depuis peu ont été mieux analysées. Il s'agit de l'acide fluosilicique et de ses combinaisons.

Cet acide, qui contient un atome de fluor et un atome de silice, ou plutôt de silicium, a pris son nom des substances qui le composent; et comme c'est une règle dans la nomenclature de désigner certaines combinaisons par le nom des substances composantes, en mettant le premier le nom de la substance qui, dans les décompo-

SCD Lyon

sitions de l'eau, prend l'hydrogène, et le second le nom de celle qui prend l'oxigène, voilà pourquoi on nomme cet acide fluosilicique. On dit pour la combinaison du chlore et du phosphore, *chlorure de phosphore*, et non *phosphure de chlore*, parce que, changeant de nature dans l'eau, c'est le chlore qui s'empare de l'hydrogène, et le phosphore qui s'empare de l'oxigène. On dit par la même raison chlorure de soufre, sulfure de phosphore. L'acide fluosilicique étant mis dans l'eau, se décompose en décomposant une partie du liquide ; et c'est le fluor qui prend l'hydrogène et le silicium qui s'unit à l'oxigène.

Cet acide se combine avec le gaz ammoniac; il en prend deux volumes, et il en résulte un composé volatil.

Il peut se combiner de même avec diverses autres bases, mais des bases sèches; car les composés formés avec l'acide fluosilicique, dès qu'ils sont en contact avec l'eau, sont détruits. Ainsi l'existence de ces sels est tout-à-fait éphémère.

L'acide fluosilicique est réellement un acide ; il se combine très bien avec le gaz ammoniac et

SCD Lyon 1

en proportion définie. Il y a aussi absorption de cet acide par les autres bases; mais nous n'avons rien à dire de particulier sur ces sels que l'eau décompose. La silice se précipite sous la forme gélatineuse.

L'acide fluosilicique étant mis lui-même en contact avec l'eau, se décompose, et forme un acide nouveau que nous nommerons acide *hydro-fluo-silicique*, parce qu'il est hydrogéné.

Voici comment on prépare ce nouvel acide. On met dans un matras un mélange de spath fluor en poudre, et de silice ou de sable pulvérisé; on verse de l'acide sulfurique sur ce mélange; on chauffe légèrement avec quelques charbons; l'acide fluorique se dégage et attaque la silice, qu'il prendrait à la substance du matras si l'on n'avait pas mis du sable : il se rend par un tube adapté au matras au fond d'un vase plein d'eau, contenant du mercure à la partie inférieure. Le fluorure de silicium, ou l'acide fluosilicique, s'hydrogène dans cette eau, en laissant précipiter un peu de silice, et il reste en dissolution dans le liquide.

Voici maintenant comment nous compren-

SCD Lyon 1

drons cette opération. Supposons l'acide fluosilicique divisé en trois portions, ou plutôt supposons trois atomes de cet acide. L'un de ces atomes ou le tiers de l'acide se décompose, en décomposant en même temps de l'eau ; l'atome d'oxigène de l'eau s'unit au silicium, et forme de la silice qui se précipite : l'un des atomes de l'hydrogène de l'eau s'unit au fluor libre et forme un atome d'acide fluorique, et l'autre atome d'hydrogène se combine avec les deux atomes d'acide fluosilicique, ce qui donne l'acide hydro-fluo-silicique, en y comprenant l'atome d'acide fluorique.

Telle est en réalité la composition de l'acide hydro-fluo-silicique ; car en saturant cet acide avec un atome de potasse, qui contient un atome de potassium et un atome d'oxigène, l'atome d'oxigène s'emparera de l'atome d'hydrogène de l'acide fluosilicique et le décomposera, et l'on aura pour résultat deux atomes de fluorure de silicium et un atome d'hydrofluate de potassium, parce que l'atome de potassium s'unit à l'atome d'acide fluorique.

Voilà un genre de sels qui est fort remar-

SCD Lyon 1

quable; mais je sens moi-même que si l'on entrait dans des détails sur ces substances, cela serait fastidieux. Je dirai qu'en général l'acide hydro-fluo-silicique, combiné avec les bases oxigénées, donne deux atomes de fluorure de silicium et un atome d'hydrofluate de la base.

L'acide hydro-fluo-silicique se présente sous forme liquide; il faut saturer l'eau autant qu'on peut : elle s'épaissit; on le filtre par pression à travers un linge; on l'obtient pur. M. Berzelius, qui l'a examiné, prétend qu'il contient de l'eau en proportion définie.

Quand on le chauffe pour le distiller, il éprouve une décomposition; il se dégage principalement du gaz fluosilicique caractérisé par la propriété de ne plus attaquer le verre. Ce qui reste est plus riche en fluor. Enfin, si vous concevez que tout le gaz fluosilicique soit dégagé, il restera du fluor et de l'hydrogène, ou du gaz hydrofluorique, gaz qui attaque le verre.

L'acide hydro-fluo-silicique est moins volatil que l'eau.

SCD Lyon 1

Combiné avec les bases, on obtient des sels qui ont des propriétés particulières.

Quand on les expose au feu, ils sont tous décomposés et il reste des fluorures métalliques; cela est aisé à concevoir par ce que nous avons dit tout à l'heure. La potasse unie à cet acide donne une substance formée de deux atomes de fluorure de silicium, et d'un atome de fluorure de potassium; en chauffant, le fluorure de silicium se décompose, et il ne reste que le fluorure de potassium.

L'acide sulfurique concentré décompose ces sels avec effervescence, en dégageant le gaz fluosilicique.

Enfin les alcalis les décomposent parfaitement et donnent des produits variables, suivant la nature du produit sur lequel on opère. Il faut toujours un excès d'alcali pour opérer la décomposition. Les carbonates de potasse et de soude ont particulièrement cette propriété.

Quand ce sont des bases métalliques, telles que le fer, le cuivre, comme ces bases n'ont pas une

SCD Lyon 1

grande affinité pour le potassium, on a pour résultat un silicate métallique.

Le sel formé par le potassium et l'acide hydro-fluo-silicique, est le seul que je citerai particulièrement. Quand on verse dans un sel à base de potasse de l'acide hydro-fluo-silicique, il se forme aussitôt un précipité gélatineux qui a la même transparence que l'eau, et dans lequel on aperçoit des couleurs irisées. Ce composé n'est presque pas soluble à froid, et quand il est dissous, il se dépose par le refroidissement. Quand on verse la potasse dans l'acide, on doit prendre garde d'en mettre plus qu'il n'en faut; car sans cela, elle décomposerait le sel lui-même.

Voilà tout ce que je dirai sur ces sels.

Nous allons passer à un autre genre de composés tout-à-fait analogue à celui dont nous venons de parler, mais dans lequel nous aurons l'avantage de trouver beaucoup d'espèces à étudier sous le rapport de leurs usages et de leurs applications dans les arts. Ce sont les chlorures.

Nous savons que lorsque l'acide hydrochlorique se combine avec des bases végétales, on

SCD Lyon 1

a des hydrochlorates, et que lorsqu'il se combine avec des bases oxigénées, on a des chlorures. Une autre considération, à l'avantage de ces composés, se présente : nous connaissons le chlore, et nous ne connaissons pas le fluor; aussi forme-t-on directement avec le chlore les mêmes composés que si l'on unissait l'acide hydrochlorique avec les bases oxigénées.

Nous savons encore que si l'on mêle de l'acide hydrochlorique avec une base oxigénée liquide, on ne voit pas ce qui se passe, mais que, par la voie sèche, nous apercevons la formation de l'eau, et par conséquent la combinaison de l'oxigène de la base avec l'hydrogène de l'acide.

Au reste que l'on considère ces composés comme des chlorures ou comme des hydrochlorates, quand on les traite par les acides ou par divers agens chimiques, les phénomènes seront toujours les mêmes, parce que l'eau étant toujours présente donne son oxigène à la base et son hydrogène à l'acide pour régénérer les substances composantes.

Les caractères que nous allons assigner à ce

SCD Lyon 1

genre de composés auront quelque ressemblance avec ceux des corps précédemment examinés.

Le premier de ces caractères est l'inaltérabilité des chlorures par les corps combustibles simples, et particulièrement par le charbon : ainsi en mettant du sel marin, chlorure de sodium, avec du charbon, quelle que soit la chaleur employée, ce sel ne sera pas altéré.

Tous les sels de ce genre sont décomposés par l'acide sulfurique. Si c'est un hydrochlorate, l'acide hydrochlorique se dégage, et l'acide sulfurique s'empare de la base. Si c'est un chlorure, l'eau se décompose, son hydrogène se porte sur le chlore et forme l'acide hydrochlorique, et son oxigène se porte sur la base, qui se combine alors avec l'acide sulfurique; car les oxacides ne se combinent qu'avec les bases oxigénées.

Les autres acides décomposent aussi les chlorures ou les hydrochlorates.

J'ai dit, en parlant des nitrates, qu'en les faisant bouillir avec l'acide hydrochlorique, on produisait des chlorures; je dis maintenant que l'acide nitrique versé un peu en excès sur les

SCD Lyon 1

chlorures ou hydrochlorates, les décompose et produit des nitrates : cet effet est l'inverse de celui que nous avons vu précédemment.

Nous avons eu plus d'une fois occasion de faire observer qu'une base se partage entre deux acides : d'après cette observation, quand je verse sur un chlorure de l'acide nitrique, il se fait une décomposition partielle ; je forme une certaine quantité de nitrate ; il y a par conséquent une certaine quantité d'acide hydrochlorique de mise à nu : mais les acides hydrochlorique et nitrique ne peuvent pas rester ensemble sans se décomposer réciproquement, et former ce que les anciens alchimistes appelaient *l'eau régale*, parce qu'elle dissout l'or qu'ils regardaient comme le roi des métaux.

L'acide hydrochlorique mis à nu par l'acide nitrique, ou mêlé à cet acide, donne lieu à une double décomposition : l'hydrogène du premier s'unit à une partie de l'oxigène du second, et il y a formation d'eau, de chlore et d'acide nitreux. Ce mélange dissout l'or : l'acide nitrique décomposé fournit de l'oxigène pour oxider le métal

SCD Lyon 1

qui se dissout ensuite dans l'acide hydrochlorique. Le chlore et l'acide nitreux se dégagent.

Si, au contraire, dans un nitrate je versais un excès d'acide hydrochlorique, j'aurais un chlorure ; l'oxigène de la base s'unirait à l'hydrogène de l'acide hydrochlorique pour former de l'eau.

Quand on verse de l'acide sulfurique sur un mélange de chlorure et de peroxide de manganèse, l'on a un grand dégagement de gaz. C'est le chlore qui est devenu libre.

Voici le caractère dont on se sert le plus généralement dans les laboratoires pour reconnaître la présence du chlore dans un sel : on verse sur le sel une dissolution d'argent; elle donne un précipité blanc, caillebotté qui est du chlorure d'argent. Le précipité se rassemble en gros flocons ayant l'apparence de la matière caséeuse du lait; c'est de cette ressemblance qu'il tire son nom. Exposé au soleil, il change de couleur et devient violet.

Le chlorure d'argent se reconnaît toujours parce qu'il est insoluble, même dans l'eau acidulée. Et cependant ce précipité qui ne se dissoudrait pas dans l'acide nitrique, se dissout dans l'ammonia-

SCD Lyon 1

que. D'après ce que nous venons d'exposer, on peut facilement reconnaître un chlorure ou un hydrochlorate.

Presque tous les chlorures sont solubles ; il faut en excepter le chlorure d'argent, le protochlorure de mercure, celui de plomb et quelques sous-chlorures.

Les minéralogistes ont un caractère pour juger de la présence du chlore dans un minéral ou un minerai. Ils prennent du sel double de phosphate d'ammoniaque et de soude, ils y ajoutent de l'oxide de cuivre et le minéral qu'ils veulent essayer : s'il y a du chlore dans ce composé, on voit autour du bouton une lumière bleue.

Passons à l'examen des espèces.

L'acide hydrochlorique forme avec l'ammoniaque un hydrochlorate que l'on connaît depuis long-temps dans le commerce sous le nom de sel ammoniac. Ce sel peut se former directement par la combinaison des deux élémens à l'état gazeux. On parvient même par cette combinaison à la détermination des quantités de chacune des substances qui entrent dans ce sel.

SCD Lyon 1

On trouve de cette manière que 100 parties de gaz ammoniac et 100 parties de gaz acide hydrochlorique se combinent parfaitement.

Comme on connaît la densité de ces corps, on peut avoir leur poids.

Un atome de gaz hydrochlorique = 4,55150
Un atome de gaz ammoniac. . = 2,14475
Ce qui donne pour poids atomistique du sel..... = 6,69605.

Ce sel est anhydre, préparé de la manière que nous venons d'indiquer; cela est évident : mais quand on le fait par la voie humide, en évaporant la dissolution, on obtient aussi un sel anhydre.

On peut le dissoudre dans de l'eau et le faire cristalliser; il donne des cristaux en forme de barbes de plumes : on l'obtient aussi en cubes ou en octaèdres.

Ce sel, comme tous les sels d'ammoniaque, a une saveur qui appartient à cette base; elle est piquante.

Quand il est sous forme solide, il a une apparence et une élasticité fort remarquables; on ne peut le réduire que difficilement en poudre; il

SCD Lyon 1

est fibreux, et ses fibres se ploient sans se rompre ; il a enfin de la *ductilité*.

La densité du sel ammoniac est de 1,45 ; l'eau en dissout le tiers de son poids, ou plus exactement, 100 parties d'eau en dissolvent 33 parties. L'eau bouillante en prend un poids égal au sien ; elle en dépose une grande quantité par le refroidissement.

Ce sel, formé de deux corps volatils, est volatil lui-même, mais moins que ses composans.

Il est blanc dans l'état pureté ; quand il est jaune, c'est qu'il contient du fer.

Il faut une chaleur de 300 à 360° pour le réduire en vapeurs et détruire l'effet de la pesanteur atmosphérique sur lui.

Exposé à l'air, il peut y rester long-temps sans altération. Il n'attire pas sensiblement l'humidité ; il n'est pas déliquescent.

Le sel ammoniac est décomposé par toutes les bases, même les plus faibles en apparence.

Quand on verse dans une dissolution de sel ammoniac, de la potasse, de la soude, de la chaux, l'ammoniaque se dégage en abondance et

SCD Lyon 1

on le sent facilement. Lorsque l'odorat ne peut pas avertir de la présence de l'ammoniaque quand il se dégage en très petite quantité, on prend un tube trempé dans de l'acide nitrique ou hydrochlorique, et on le présente à l'endroit où le gaz doit se dégager; il se forme aussitôt une vapeur blanche autour du tube.

Les oxides métalliques décomposent aussi l'hydrochlorate d'ammoniaque ; mais il faut chauffer, et ici se présente un phénomène qui paraît contradictoire et que nous expliquerons. Je prends le sel ammoniac, je le mêle avec de l'oxide de fer sec. A froid, il ne s'opère rien et je ne sentirai pas l'ammoniaque; mais si je viens à chauffer un peu, l'ammoniaque se dégage en abondance. D'où cela vient-il? C'est qu'à froid l'ammoniaque n'est pas provoquée à changer d'état, à reprendre la forme gazeuse; ce n'est pas la plus grande affinité du fer pour l'acide qui opère la décomposition, c'est la plus grande tendance qu'a l'ammoniaque, étant chauffée, à se volatiliser.

L'ammoniaque versée dans les dissolutions métalliques précipite les oxides à froid : à chaud,

SCD Lyon 1

les oxides au contraire la dégagent, ou plutôt c'est elle qui se dégage et abandonne la liqueur.

Pour obtenir l'ammoniaque, on pulvérise le sel ammoniac, on le mêle avec de la chaux; on met un atome d'ammoniaque et un peu plus d'un atome de chaux: l'ammoniaque se dégage; on la reçoit dans un flacon plein d'eau. C'est ainsi qu'on procède dans les laboratoires, de même que dans les ateliers.

Le sel ammoniac est décomposé par les carbonates de chaux, de baryte, mais par le feu et par la voie sèche. Si je prends de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et que je le mêle atome à atome avec de la craie, en chauffant il y aura décomposition réciproque; il restera du chlorure de calcium, et il se dégagera du carbonate d'ammoniaque. Il ne faut pas croire que cette décomposition soit due à une plus grande affinité de l'acide carbonique pour l'ammoniaque; c'est la volatilité du carbonate d'ammoniaque, plus grande que celle de l'ammoniaque même, qui l'occasione. Ainsi par l'action de la chaleur nous produisons une double décomposition.

SCD Lyon 1

A présent que nous avons formé du chlorure de calcium et du carbonate d'ammoniaque par la voie sèche, faisons des dissolutions de ces sels et mêlons-les. Il se fait aussitôt une double décomposition, parce qu'il peut se former un sel moins soluble que ceux que l'on avait; c'est le carbonate de chaux, et nous obtiendrons ainsi les deux sels que nous avions décomposés par la chaleur.

Il faut faire attention à ces compositions ou décompositions, selon les circonstances; elles offrent des faits importans.

Le sel ammoniac se prépare très en grand dans les arts. Il était connu dès la plus haute antiquité, et c'est principalement l'Égypte qui l'a fourni à l'Europe pendant long-temps. Dans ce pays, on le prépare en recueillant la suie des cheminées. Le bois y est rare, et l'on y brûle la fiente des chameaux; cette fiente contient des matières animales qui, par la combustion, donnent l'ammoniaque. Elle donne probablement aussi des chlorures et d'autres substances. Cette suie, qui est composée d'un peu d'ammoniaque, de charbon, de chlore et d'autres matières, étant

SCD Lyon

chauffée, donne de l'ammoniaque par volatilisation.

Mais depuis quelque temps, on fait en France du sel ammoniac. On commence par obtenir du carbonate d'ammoniaque, qui est le résultat de la décomposition des matières animales; on le décompose ensuite par le sulfate de chaux (plâtre), et l'on a en échange du sulfate d'ammoniaque. C'est le procédé que l'on emploie dans la plaine de Clichy. Là, on se sert du sulfate de chaux; on mêle ensuite le sulfate d'ammoniaque avec le sel marin, et il se produit par la voie sèche du sel ammoniac, parce qu'en chauffant on doit avoir la combinaison la plus volatile, qui est l'hydrochlorate d'ammoniaque.

On fait cristalliser; on purifie autant que possible par des cristallisations successives, et ensuite on sublime dans des vaisseaux de verre; on brise ensuite les vaisseaux pour avoir le sel.

Voilà comment on le prépare en France et dans tous les pays étrangers.

Le sel ammoniac se trouve dans les houillères; quand elles prennent feu, ce qui arrive quel-

SCD Lyon 1

quefois; il se volatilise de l'ammoniaque; elles n'en contiennent pas de très grandes quantités.

Ce sel a une autre origine, qui ne manquera pas de fixer votre attention.

Il est produit par les volcans, et fort abondamment. La fumée des volcans en contient beaucoup. Si la lave vient à couler, il se dégage une vapeur blanche très épaisse, qui est du sel ammoniac, et l'on ne peut pas le recueillir; mais comme la lave en est imprégnée, par le refroidissement, elle donne les plus belles cristallisations de sel ammoniac dans le vide de ses boursouflures.

J'ai été témoin de l'éruption du Vésuve en 1805. La lave coulait comme de l'eau; elle s'épaissit en refroidissant, et forma des croûtes sous lesquelles on trouva le sel ammoniac.

Il y a des éruptions où le sel ammoniac est en quantité considérable. Voilà un phénomène fort remarquable. Le Vésuve en donne des centaines de kilogrammes; aussi recueille-t-on ce sel pour le vendre.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Chlorure de potassium. — Son emploi dans les arts. — Chlorure de sodium. — Sel gemme. — Moyen de déterminer les proportions d'un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. — Diverses sources du sel dans la nature; différens procédés pour l'obtenir. — Différence de pureté des sels de divers marais salans. — Décomposition du sel marin par la silice et l'alumine, sous l'influence de l'eau. — Emploi de ce moyen pour vernir les poteries. — Chlorure de barium. — Sa préparation par le sulfate de baryte et le chlorure de calcium. — Chlorure de strontiane. — Moyen de distinguer les chlorures de barium et de strontium. — Chlorure de calcium. — Action de la chaux sur le chlorure de calcium. — Chlorure de magnesium. — Sa préparation par l'hydrochlorate d'ammoniaque pour l'avoir anhydre et par la décomposition de la magnésie par le chlore.

Nous allons continuer dans cette séance l'histoire des chlorures.

Le chlorure de potassium s'obtient en combinant le chlore avec le potassium; cette union est accompagnée d'une vive lumière, ce qui an-

SCD Lyon 1

nonce une forte affinité entre ces corps. Si l'on prend de la potasse, et que l'on fasse arriver dessus du gaz hydrochlorique, la combinaison se fait avec rapidité.

Le chlorure de potassium est anhydre et composé d'un atome de chlore et d'un atome de potassium. Il cristallise; sa forme est celle d'un cube ou d'un prisme carré allongé. Souvent il se présente en trémie; on appelle ainsi les cristallisations qui se font à la surface des liquides. Lorsqu'une dissolution est concentrée, c'est toujours à la surface qu'elle est le plus saturée, parce que c'est de là que l'eau s'évapore. Les cristaux qui se forment à la partie supérieure d'un liquide ne tombent pas toujours au fond; ils peuvent rester suspendus sur les bords du vase; l'évaporation continuant, les petits cristaux s'accroissent et finissent par couvrir une grande partie de la surface du liquide; mais en même temps ces cristaux deviennent plus pesans par l'addition de nouvelles molécules; ils s'affaissent sur le liquide à mesure qu'il s'évapore, et fi-

SCD Lyon 1

nissent par s'arranger en trémie. Cette trémie peut devenir considérable.

La saveur du chlorure de potassium est salée et accompagnée en même temps d'un peu d'amertume; elle n'est pas aussi agréable que celle du chlorure de sodium ou sel marin; cependant on s'en sert dans quelques localités comme assaisonnement. Si le chlorure de sodium manquait, il pourrait être remplacé, pour la préparation et la conservation des alimens, par le chlorure de potassium.

Ce sel est assez soluble. 100 parties d'eau à zéro en dissolvent 29,2 parties; à 19°,3, elles en dissolvent 34,5; à 52°,4, elles en dissolvent 43,6; à 109°,6, point de l'ébullition de l'eau saturée, elles en dissolvent 59,3 parties.

Exposé à l'action de la chaleur, il décrépite et se divise en petits cristaux; phénomène que nous avons déjà observé.

A une chaleur d'un rouge obscur, il entre en fusion et se volatilise. On trouve qu'il est plus fusible que le chlorure de sodium.

SCD Lyon 1

A l'air, il est déliquescent quand l'hygromètre marque 86°.

En se dissolvant dans l'eau, il produit beaucoup de froid. Cinquante parties de ce sel dans deux cents parties d'eau, font baisser le thermomètre de onze degrés quatre dixièmes.

On fait un grand usage de la soude et de la potasse dans les arts. Elles donnent les mêmes résultats pour le blanchissage, et la soude est moins chère. Les blanchisseurs peu instruits préfèrent la potasse : on a imaginé de les tromper en leur vendant de la soude pour de la potasse, et dans tous les magasins on vous donnera aussi de la soude pour de la potasse, à moins que vous ne demandiez positivement de la potasse, qui, dans plusieurs circonstances, est préférable à la soude. On est parvenu à donner à la soude absolument la même apparence que la potasse, afin de tromper plus facilement.

Le chlorure de potassium existe, mais en très petite quantité dans les eaux de la mer. Si l'on prend du sel marin, ou bien de l'eau de la mer,

SCD Lyon 1

et qu'on l'évapore, cette eau aura la propriété de précipiter, mêlée avec la dissolution de platine.

Le chlorure de potassium que l'on trouve dans le commerce est fourni par les salpétriers. Ils ont à traiter des mélanges de sels de chaux et de potasse; en poussant l'évaporation, ils obtiennent du chlorure de potassium. Il est bon de savoir que ce produit a de la valeur : on peut le décomposer pour obtenir de la potasse; en sorte que si l'on en avait une grande quantité, on en fabriquerait facilement du carbonate de potasse. On peut aussi employer ce produit pour la fabrication des aluns.

Si l'on prend un atome de nitrate de chaux, et qu'on le mêle avec un atome de chlorure de potassium, il y aura échange et formation de nitrate de potasse et de chlorure de calcium.

Le chlorure de sodium, ou sel marin, est le sel le plus anciennement connu. On avait même donné généralement le nom de *sels* aux substances qui avaient une saveur à peu près semblable à celle qui lui est particulière. Plus tard,

SCD Lyon 1

on a vu que cette distinction n'était pas suffisante, et que l'on ne devait pas exclure de la classe des sels les substances qui ne présentaient point de saveur.

Le chlorure de sodium purifié ne contient pas d'eau de cristallisation; il est formé d'un atome de chlore et d'un atome de sodium; s'il contient de l'eau, c'est qu'elle est mécaniquement interposée entre ses molécules. Sa forme cristalline est la même que celle du chlorure de potassium, un cube, un parallélépipède rectangle, ou une trémie. Dans le Nord, on le fait surtout cristalliser en trémies énormes pour l'avoir plus desséché.

Il y a un art particulier de raffiner le sel qui est pratiqué en plusieurs endroits, et qui consiste a transformer le sel gris en sel blanc. On donne au fabricant une mesure de sel, un hectolitre, par exemple, et il doit rendre un hectolitre de sel blanc; mais on lui donne un sel compacte qu'il fait cristalliser en trémie, et s'il rend le même volume il ne rend pas le même poids. Il

SCD Lyon 1

fait la cristallisation dans de vastes chaudières de cinq à six mètres de diamètre, et il fait évaporer dans des caves, c'est-à-dire doucement.

La densité du chlorure de sodium est de 2,125.

Il est plus soluble à chaud qu'à froid, mais pas beaucoup plus. 100 parties d'eau à 13°,9 en dissolvent 35,8 parties; à 59°,9, elles en dissolvent 37,1; à 109°,7, point de l'ébullition de l'eau saturée, elles en dissolvent 40,4 parties.

En se dissolvant dans l'eau, il ne produit que très peu de froid, et cette propriété va nous servir à analyser approximativement un mélange de chlorures de potassium et de sodium.

Une poignée de sel jetée dans le feu fait entendre un bruit considérable. On emploie quelquefois cette décrépitation pour exciter la combustion; mais voici comment il faut l'entendre. Le sel en s'éparpillant dans tous les sens enlève la cendre qui était à la surface des charbons, et détermine un renouvellement d'air qui n'avait pas lieu auparavant.

Cependant tous les sels que l'on trouve dans le

SCD Lyon 1

commerce ne décrépitent pas. On a remarqué que le *sel gemme*, ou le sel minéralisé dans la terre, ne décrépitait pas, et que les autres sels étant fondus après avoir décrépité ne décrépitaient plus. Par analogie, on a admis que les sels gemmes avaient été exposés à l'action du feu ou à l'action des volcans. Cette idée, qui eût paru extraordinaire il y a quelques années, ne l'est plus maintenant que les géologues admettent que beaucoup de substances proviennent de déjections volcaniques.

Le sel marin se fond, mais il demande une température rouge, et ensuite il se volatilise. Cette propriété est importante, parce que dans les arts on s'en sert pour faire avec le sel marin un vernis à la poterie. On jette le sel dans le four, il se réduit en poudre, fuse, se volatilise, et va s'attacher à la surface des vases de terre.

Pour se fondre et se volatiliser, le sel marin demande une température plus élevée que le chlorure de potassium. Quand il est fondu, il

SCD Lyon 1

commence à se volatiliser, quoiqu'il soit encore loin de l'ébullition.

Exposé à l'action de l'air humide, il commence à être deliquescent à 86° de l'hygromètre de Saussure; au-dessous il reste très sec, au-dessus il tombe en *deliquium*.

En se dissolvant dans l'eau, il se conduit comme le chlorure de potassium, mais il ne produit pas un abaissement de température aussi considérable. Cent parties de sel et deux cents parties d'eau donnent un abaissement de moins de deux degrés.

En supposant que le chlorure de potassium et celui de sodium étant mélangés produisent chacun dans l'eau un abaissement de température proportionnel à la quantité dans laquelle ils entrent dans le mélange, on peut, au moyen de cet abaissement de température du mélange, connaître la quantité de chacun des sels qui le forment. Ce petit problème revient à cet énoncé :

Connaissant l'abaissement de température produit par une quantité déterminée d'un mélange

SCD Lyon 1

de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, et connaissant l'abaissement de température que des quantités déterminées de chacun de ces sels produisent séparément, trouver ce qu'il entre de chlorure de potassium dans ce mélange.

La solution de ce petit problème donne la formule ou règle suivante qui est très simple.

La quantité de chlorure de potassium est égale à $\frac{100 \times d - 190}{9,5}$.

d est la différence de la température de l'eau avant qu'on y jette le mélange à la température de cette eau après qu'on y a jeté le mélange; c'est-à-dire que d est l'abaissement de la température que produit le mélange.

Voici un vase dans lequel on a mis deux cents grammes d'eau; je prends avec un thermomètre la température de cette eau; elle est de 18°,3; je verse rapidement le mélange des deux sels dans l'eau; j'agite; il y a un certain abaissement; je suis de l'œil le mouvement du mercure : il est maintenant à 11°,8. Actuellement le mercure

SCD Lyon

remonte; c'est l'effet de la chaleur des corps environnans, et il remontera à 18°,3 d'où il est descendu. La différence des deux températures est de 6°,5; c'est l'abaissement. Je multiplie cette différence par 100, je retranche 190 du produit, et je divise le reste par 9,15; le quotient 48,40 exprime en quel rapport le chlorure de potassium était dans le mélange que l'on suppose composé de cent parties.

Avec de l'habitude, on peut facilement, par cette méthode, connaître à un centième près la quantité de chacun des sels du mélange.

Avec la formule que nous avons donnée, on pourrait donner une table des combinaisons et des abaissemens de température correspondans; mais l'expérience que nous avons faite en dispense. L'analyse chimique ordinaire ne donnerait pas une beaucoup plus grande précision que cette règle pour la détermination de la quantité de chacun des sels.

Le chlorure de sodium est un des sels les plus abondans dans la nature. Il existe à l'état solide

SCD Lyon 1

dans l'intérieur de la terre sous le nom de *sel gemme*, et à l'état liquide dans les eaux de la mer : elle en contient deux centièmes et demi de son poids. La totalité des matières salines qui sont dans les eaux de la mer égalent les 0,036 de son poids. On trouve aussi le sel en dissolution dans les eaux de source de certaines contrées; il n'y a rien d'étonnant dans ce fait. Nous sommes très riches en sels gemmes en France ; on en a découvert des masses immenses à Vic, près Château-Salins. Les eaux de source peuvent passer sur ce sel et s'en imprégner.

Le sel marin est quelquefois très pur; généralement il est mêlé avec des substances étrangères. On peut l'employer dans son état naturel pour l'agriculture et les arts, et même pour les usages de la cuisine ; mais on le purifie aisément en le dissolvant et en le faisant cristalliser.

D'après les divers gissemens du sel dans la nature, on l'obtient différemment.

Si c'est une source saturée de sel, on l'évapore

SCD Lyon 1

immédiatement dans des chaudières de cuivre, de plomb, de fer. On doit donner la préférence à celles de fer, qui ne présentent aucune espèce d'inconvéniens.

Si les eaux ne sont pas saturées, alors on emploie la chaleur naturelle : on évapore les eaux par le moyen de l'air. Dans quelques contrées, les bâtimens où l'on fait cette opération ont plus d'un quart de lieue de long : on les appelle bâtimens de graduation.

L'eau salée s'écoule dans des canaux, et on la fait tomber sur des fagots d'épines qui la divisent : l'évaporation est assez rapide. La chute est de cinq à six mètres, et est renouvelée pour la même eau cinq à six fois. Cette opération s'appelle *graduer l'eau*. On évapore ensuite.

Quand le temps est à la pluie, on abandonne la graduation; car au lieu de perdre de l'eau, le sel en prendrait. Si vous avez de l'eau saturée de sel marin, l'hygromètre étant à 80°, cette eau perdra; à 86° elle augmentera.

Le sel, provenant des masses salines renfer-

SCD Lyon 1

mées dans la terre, est dissous dans l'eau, et l'on fait évaporer.

En France, dans le midi et dans l'ouest, on retire le sel des eaux de la mer. En profitant des flux et des reflux, on fait arriver l'eau de la mer sur des plages ou sols argileux; la chaleur du soleil évapore l'eau et donne le sel marin. Cette opération se fait très facilement dans le midi; dans l'ouest, elle ne peut se faire qu'à certaines époques de l'année.

En Angleterre, en Suède, on ne peut faire l'évaporation spontanée; ces pays ne sont pas assez chauds.

La couleur grise du sel est due à la terre argileuse; on sépare facilement cette terre en filtrant la dissolution du sel et l'évaporant.

Le sel est produit à si bon marché dans les marais salans, que 100 kilogr. se vendent même aujourd'hui de 25 à 30 centimes, c'est-à-dire 5 à 6 sous.

Le sel versé dans le commerce n'est pas pur, car j'ai déjà dit qu'il y avait plusieurs sels dans

SCD Lyon

les eaux de la mer. Je citerai ici des analyses faites récemment par M. Berthier; et je prendrai pour exemple le sel de Portugal, qui passe pour être le plus pur. Cependant ce sel est très variable, selon le temps où la récolte en a été faite. On fait en Portugal jusqu'à trois récoltes par an.

Le sel de Saint-Ubes, ou le sel de première qualité du Portugal, contient :

Sulfate de magnésie.....	0,0169
Sulfate de chaux.....	0,0056
Chlorure de magnésium.....	0,0000
Argile.....	0,0000
Eau.....	0,0245
Sel marin pur.....	0,9519.

Le sel du Croisic, sur les côtes de l'ouest, contient :

Sulfate de magnésie.....	0,0158
Sulfate de chaux.....	0,00165
Chlorure de magnésium.....	0,00500
Argile.....	0,00800

SCD Lyon 1

Eau..... 0,07500
Sel marin..... 0,87000.

Je pourrais citer d'autres exemples, et vous verriez que les proportions varient suivant les qualités.

Il est un sel de Saint-Ubes de quatrième qualité qui contient jusqu'à 0,07 de sulfate de magnésie, et un autre qui en contient jusqu'à 0,08.

Dans nos sels, le sulfate de magnésie n'entre que dans la proportion de 0,03. Ils sont beaucoup moins impurs sous ce rapport que le sel de Saint-Ubes.

Le sel marin sort aussi des volcans comme le sel ammoniac. On voit souvent parmi les laves des cristallisations cubiques de ce sel; ce qui semblerait favoriser l'opinion de ceux qui croient que les eaux de la mer communiquent avec les volcans.

Le sel marin desséché, comme tous les chlorures, ne peut être décomposé par les acides qui ne contiennent pas d'eau ou d'hydrogène; ainsi

SCD Lyon 1

il ne se décompose pas par l'acide borique. Pour que la décomposition ait lieu, il faut que le chlore se dégage à l'état d'acide hydrochlorique.

L'eau seule peut dégager le chlore. On fait un mélange grossier de sable et de sel marin ; on le met dans un tube de porcelaine, que l'on expose à une chaleur rouge. Quand la température est à ce terme, on fait arriver un grand courant de vapeur d'eau; et par l'autre extrémité, il sort un courant d'acide hydrochlorique, et l'on trouve dans ce tube la silice combinée à la soude sous la forme vitreuse. C'est une opération qui pourrait être utile dans les arts, si l'on n'avait pas de moyen simple d'obtenir la soude.

On décompose aussi le sel marin d'une autre manière : on projette dans le sel marin en fusion de l'argile, ou un mélange d'argile et de silice. Si l'argile est humide, l'eau se décomposera : l'oxigène se dégagera et l'hydrogène se portera sur le chlore.

Cette expérience explique l'emploi du chlorure

SCD Lyon 1

de sodium dans les fabriques de poteries. Lorsque les poteries sont cuites, si on les retirait, elles auraient une apparence terreuse; on leur donne un vernis d'une manière bien simple : on jette du sel dans le four; il se réduit en poudre par la décrépitation; cette poudre se fixe aux parois des poteries. Dans le four, il y a de l'eau en vapeur, et le sel marin peut être décomposé et produire par sa base une matière vitreuse. On peut également concevoir que le sel marin se combine tout entier avec la matière terreuse, et donne un verre. On fait des verres dans lesquels il entre.

Le chlorure de barium est composé d'un atome de chlore, d'un atome de barium, et de deux atomes d'eau. Ses cristaux sont des lames rhomboïdales extrêmement minces, et plus souvent des lames hexagonales irrégulières.

Sa saveur est piquante et désagréable, c'est un poison assez violent : à la dose de trois quarts de gramme, il peut faire mourir un chien (trois quarts de gramme sont équivalens de 12 ou 14 grains).

SCD Lyon 1

Exposé à l'action de la chaleur, il perd facilement ses deux proportions d'eau. Cependant il conserve cette eau à l'air dans toutes les circonstances et à tous les degrés de sécheresse ; et quand on lui a fait perdre son eau par l'action du feu, il agit comme le plâtre et la reprend à l'air. En général, tout sel hydraté qui peut conserver son eau dans les circonstances ordinaires de l'atmosphère, si on la lui enlève par la chaleur, étant exposé à l'air, finit par reprendre toute celle qu'il a perdue.

La solubilité du chlorure de barium est assez grande : 100 parties d'eau à 15°,6 en dissolvent 43,5 parties ; à 49,3, elles en dissolvent 55,6 ; à 105°,5 elles en dissolvent 77,9.

Ce sel entre en fusion à une chaleur rouge blanc, et reste dans cet état sans donner de vapeurs. C'est un chlorure fixe qui peut supporter la plus haute température. Ce sel se dissout un peu dans l'alcool ; mais en très petite proportion, à moins qu'il ne soit très faible.

Le chlorure de barium est décomposé par un

SCD Lyon 1

grand nombre de substances : sa base étant moins soluble que la plupart des autres bases, elle doit être chassée par ces substances. Ce sel peut être décomposé par les carbonates alcalins. Enfin, il est précipité par l'acide sulfurique.

On peut préparer ce sel de différentes manières.

On prend du sulfate de baryte que l'on décompose par le charbon, pour former du sulfure de barium. On le traite par l'eau et l'acide hydrochlorique qui s'empare du barium, et rien n'est plus facile que d'obtenir ce chlorure. On obtient aussi ce composé en fondant ensemble un atome de chlorure de calcium et un atome de sulfate de baryte. A froid ou par la voie humide, ce mélange n'éprouverait aucune décomposition. Il n'en est pas de même par la voie sèche. Le sulfate de baryte entre facilement en fusion, et il se forme du chlorure de barium et du sulfate de chaux; en lavant et évaporant, on obtient le chlorure de barium. Il est très probable que ce qui opère la décomposition est la différence de pesanteur

SCD Lyon 1

spécifique et de fusibilité des sels. La différence de fusibilité équivaut à une différence de solubilité.

On a fait l'expérience. Voici la matière fondue, et nous pourrons vous montrer l'endroit où ces deux sels se réunissent.

Pour faire le partage, on réduit les matières en poussière dans un mortier et on la jette aussitôt dans l'eau bouillante ; on remue à peine, et l'on filtre. L'eau entraîne le chlorure de barium. Le sulfate de chaux est peu soluble, il reste sur le filtre; mais si l'on était lent dans l'opération, on retrouverait le chlorure de potassium et le sulfate de baryte recomposés.

Par ce procédé, on peut préparer en grand le chlorure de barium.

On peut aussi former le chlorure de barium par l'union de l'acide hydrochlorique et de la baryte. Cette formation est rapide et le composé devient incandescent. Il se dégage de l'eau dans cette opération.

Voici un ballon rempli de gaz hydrochlorique;

SCD Lyon 1

on jette dedans de la baryte : l'hydrogène de l'acide se combine avec l'oxigène de la base et forme de l'eau qui se dépose sur les parois du vase. Vous voyez que la combinaison est rapide.

Le chlorure de strontium est formé d'un atome de chlore, d'un atome de strontium et de six atomes d'eau. Il cristallise en prismes triangulaires réguliers, très allongés et terminés en pente. Souvent aussi ces prismes triangulaires se réunissent pour former des prismes hexaèdres réguliers. Cette dernière forme est celle qui est la plus ordinaire.

Ce sel n'est pas vénéneux.

En raison de la quantité d'eau qu'il renferme, il éprouve sur les charbons la fusion aqueuse; ensuite il se dessèche et éprouve enfin la fusion ignée. Il n'est volatil qu'à une température des plus élevées, comme celle que l'on obtiendrait par la combustion de l'hydrogène par l'oxigène.

Ce sel est beaucoup plus soluble que le précédent. 100 parties d'eau à 18°,2 en dissolvent 140 parties; à 100°, elles en dissolvent toutes

SCD Lyon

sortes de proportions. Il est soluble aussi dans l'alcool et même dans l'alcool, rectifié, qui peut en prendre 0,04. On sait qu'il y a peu de sels dans ce cas.

L'alcool tenant du chlorure de strontium en dissolution, a la propriété de brûler avec une belle flamme pourpre. Cette propriété le fait employer par les artificiers et sur les théâtres.

Il n'est pas facile de trouver beaucoup de caractères pour distinguer le chlorure de strontium du chlorure de barium : la cristallisation du chlorure de strontium et sa combustion dans l'alcool donnent cependant des moyens de le reconnaître.

En général quand on veut reconnaître un sel par sa cristallisation, on met une goutte de sa dissolution sur une lame de verre, et bientôt on voit des formes suffisamment distinctes pour prononcer sans aucun doute.

Le chlorure de strontium est déliquescent, et même tombera en *deliquium* avant le chlorure de sodium.

SCD Lyon 1

On pourrait avec des sels différemment déliquescens former un hygromètre ; mais cet hygromètre changerait selon la température, parce que les sels n'ont pas la même affinité pour l'eau à tous les degrés de température.

Le chlorure de strontium est décomposé dans les mêmes circonstances que les sels précédens. On le prépare de la même manière que le chlorure de barium.

Le chlorure de calcium est formé d'un atome de chlore, d'un atome de calcium et de six atomes d'eau. Il cristallise en prismes à six pans, terminés par des pyramides à six faces. Les cristaux sont ordinairement striés.

Sa saveur est très amère et en même temps piquante.

Exposé au feu, il passe vite de la fusion aqueuse à la fusion ignée. Quand il est sec, il attire l'eau en vapeurs. Une fois qu'il a été fondu il persiste à une température des plus élevée, sans entrer en vapeur ; on a seulement observé qu'il perdait une petite quantité de chlore. Après avoir été

SCD Lyon

fondu, on l'a désigné sous le nom de *phosphore de Homberg*, parce qu'étant exposé à la lumière, il paraît un peu lumineux dans l'obscurité.

La solubilité du chlorure de calcium est des plus grandes: 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 403 parties.

Il est éminemment soluble dans l'alcool. En général, les sels déliquescens sont solubles dans l'alcool: or, ce sel est excessivement déliquescent; on ne le connaît à l'état solide que quand on l'a desséché. Exposé à l'air, il attire toujours l'humidité; nous ne voyons jamais l'air assez sec pour qu'il ne prenne pas d'eau; il ne laisse pas un centième d'eau dans l'air, aussi est-il presque toujours liquide.

Ce sel est décomposé par divers réactifs, et comme cela nous donnera lieu de revenir sur quelques principes, je vais indiquer sa décomposition par diverses bases.

Si je verse dans le chlorure de calcium de la potasse, il y aura précipité: le chlore va se par-

SCD Lyon 1

tager entre la chaux et la potasse, et la chaux éliminée ne trouvera pas assez d'eau pour être tenue en dissolution sans se précipiter.

Le chlorure de calcium donne aussi un précipité par la baryte ; la chaux se précipite. Je fais dépendre ce phénomène de la précipitation, de la différence de solubilité, et non de la différence d'affinité.

La strontiane précipite également la chaux du chlorure de calcium. Ce sel donne des précipités par la potasse, la soude, la baryte et la strontiane, parce que ces bases sont plus solubles que la chaux. En général, vous aurez un précipité toutes les fois que vous aurez des différences de solubilité entre les bases.

Le chlorure de calcium à l'état sec est employé pour dessécher les gaz. On le met dans un tube où l'on fait passer les gaz. Il faut que le courant de gaz passe lentement: si l'on doit le faire passer vite il faut allonger le tube. Trois à quatre centimètres de chlorure de calcium suffisent pour dessécher les gaz.

SCD Lyon

En prenant une dissolution de chlorure de calcium concentré et en le faisant ensuite bouillir avec de la chaux, et laissant refroidir, on obtient des cristaux en aiguilles minces, satinées, que l'on avait prises pour de la chaux; mais cela n'est pas exact. Ces cristaux ont été analysés depuis. Dans l'eau ou l'alcool, ils se décomposent immédiatement: l'eau ou l'alcool s'empare du chlorure et l'on trouve un atome de chlorure de calcium, trois atomes de chaux, un atome de chlore, quinze atomes d'eau.

Le chlorure de calcium se trouve dans les eaux de la mer en très petite quantité. On le trouve aussi dans l'intérieur des terres. Il n'y a pas de sol qui, étant lessivé, ne donne du chlorure de calcium. Les eaux des puits de Paris en contiennent notablement; elles contiennent aussi du chlorure de potassium que l'on reconnaît par le nitrate d'argent qui donne un précipité blanc. Quant au sulfate de chaux, on reconnaît sa présence par l'oxalate d'ammoniaque, qui produit un précipité abondant d'oxalate de chaux. Le sulfate de

SCD Lyon 1

chaux et le chlorure de calcium sont les deux sels dominans dans les eaux des puits de Paris. Voilà pourquoi dans les platras l'on trouve de l'hydrochlorate de chaux.

Le chlorure de magnésium peut être obtenu en combinant l'acide hydrochlorique avec la magnésie; mais de cette manière on n'obtient jamais le chlorure sec; il se décomposerait en voulant le faire sécher.

On peut aussi distiller du sel ammoniac avec du carbonate de magnésie: ce moyen n'est pas encore très bon pour obtenir le chlorure de magnésium.

Il vaut mieux faire passer du chlore à travers un tube de porcelaine contenant du carbonate de magnésie chauffé au rouge. La magnésie perd son oxigène pour s'unir au chlore; mais cette substance est de toutes les bases la dernière qui se laisse décomposer par le chlore.

En faisant évaporer la dissolution du chlorure de magnesium, l'on a une masse cristalline composée de cristaux assez fins. Cette cristallisation

SCD Lyon 1

se fait difficilement. Ce sel contient cinq proportions d'eau.

Sa composition est d'un atome de chlore, un atome de magnesium et cinq atomes d'eau.

La saveur de ce sel est extrêmement amère. Sur les charbons, il fuse et se décompose. En le desséchant à une température peu élevée même, il se décompose, et donne de l'acide hydrochlorique, et il reste de la magnésie. L'acide hydrochlorique se dégage tout entier à une température suffisante. La formation de cet acide et celle de la magnésie sont dues à la décomposition de l'eau.

Le sel fait avec le chlore et la magnésie, et que l'on n'a pas fait cristalliser, ne donne pas d'acide hydrochlorique par sa décomposition : c'est qu'il ne contient pas d'eau.

En faisant arriver des vapeurs aqueuses sur le chlorure de magnesium, l'eau se décompose ainsi qu'une partie du sel : il reste de la magnésie libre et la partie du sel qui n'a pas été décomposée. En faisant arriver de nouvelles vapeurs sur le chlorure, il se décomposera aussi. Du chlore se

SCD Lyon 1

dégage dans toutes ces décompositions. S'il s'en va un demi-atome de chlore, un demi-atome d'oxigène prend sa place. Le chlore et l'oxigène sont constamment complémens l'un de l'autre. Il est bon de remarquer, dans cette décomposition, que la magnésie, par sa prédominance dans le résidu, peut s'opposer à une décomposition ultérieure : pour obtenir une décomposition complète, il faudrait calciner le résidu, laver et filtrer. Après un petit nombre d'opérations semblables on peut décomposer tout le chlorure de magnésium. Ce n'est pas là un moyen d'analyse bien praticable.

Le chlorure de magnesium est éminemment soluble ; sa solubilité est aussi grande que celle du chlorure de calcium ; il se dissout très bien dans l'alcool. Il est très déliquescent, mais moins que le chlorure de calcium.

On peut décomposer le chlorure de magnésium par toutes les bases que nous avons successivement examinées. La potasse, la soude, la baryte, la strontiane et la chaux précipitent la

SCD Lyon 1

magnésie, parce que cette dernière est tout-à-fait insoluble.

Il nous reste à parler du chlorure d'aluminium, que l'on est parvenu à décomposer, et qui a donné un métal que l'on appelle *aluminium*.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Chlorure d'aluminium. — Sa préparation par l'action du chlore, sur l'alumine et le charbon. — Manière d'obtenir l'aluminium avec ce chlorure. — Propriétés de l'aluminium. — Action remarquable de l'oxigène sur lui. — Formation du corindon dans les volcans. — Proto et perchlorure de manganèse. — Chlorure correspondant à l'acide manganésique. — Chlorure de zinc. — Protochlorure de fer. — Combinaison avec l'hydrochlorate d'ammoniaque. — Perchlorure. — Formation du *fer spéculaire* dans les volcans, par la décomposition du chlorure de fer. — Observations de M. Gay-Lussac à ce sujet sur des laves du Vésuve. — Protochlorure d'étain. — Son action sur les sels et les acides qui peuvent lui céder de l'oxigène. — Son action sur l'eau. — Nature du précipité formé par la potasse. — Perchlorure. — Action de l'eau. — Différence de propriétés entre le chlorure fourni directement, et par le perchlorure de mercure. — Combinaisons du chlorure d'étain avec d'autres chlorures. — Chlorure d'arsenic.

Nous avons annoncé dans la dernière séance que nous nous occuperions avec détail du chlorure d'aluminium, parce que c'est de ce composé que Whöler a séparé l'aluminium.

Quand on met de l'acide hydrochlorique avec

SCD Lyon 1

de l'alumine, il se forme une dissolution que l'on peut appeler du nom d'hydrochlorate; comme elle est obtenue avec de l'eau, on n'est pas certain d'avoir du chlorure d'aluminium. Si l'on veut avoir ce chlorure sec, il faut le former de manière que l'eau ne puisse intervenir. Or, il y a pour cela plusieurs procédés.

On peut l'obtenir en combinant directement le chlore avec l'aluminium.

Lorsque l'on n'a pas d'aluminium, il n'y a pas d'autre moyen que d'avoir recours aux chlorures et d'enlever l'oxigène de l'alumine par des affinités doubles. L'affinité de l'oxigène pour l'aluminium est très grande.

Si l'on expose à une chaleur rouge un mélange d'alumine et de charbon, puis que l'on fasse arriver dessus du chlore, il y aura formation de chlorure, l'alumine perdra son oxigène. Ce procédé est assez généralement suivi; il a été employé avec succès par M. OErstædt.

Pour opérer de la manière la plus certaine, il faut prendre de l'alumine que l'on précipite de l'alun; on y ajoute une matière charbonneuse très

SCD Lyon 1

divisée, du sucre, par exemple, que l'on mêle avec de l'huile. Cette matière est calcinée ; elle est mise ensuite dans un tube de porcelaine ; on fait chauffer au rouge, et c'est alors que l'on fait passer le chlore.

Le carbone s'empare de l'oxigène de l'alumine ; il se forme du gaz oxide de carbone. On peut détacher facilement le chlorure qui est dans le tube.

C'est un corps jaunâtre. A une température ordinaire, il se fond ; à 100°, il se volatilise.

Ce composé étant exposé à l'air, en attire promptement l'humidité ; il tombe en *deliquium* ; alors il ne diffère pas d'une dissolution concentrée d'acide hydrochlorique et d'alumine, dans l'eau ; il se dissout très bien. On peut considérer cette dissolution comme un hydrochlorate d'alumine, ou comme un chlorure d'aluminium ; elle a une réaction acide bien marquée, ce qui pourrait la faire considérer comme hydrochlorate ; mais ce caractère n'est pas concluant, parce que si l'eau avait été décomposée pour former l'acide hydrochlorique, il y aurait formation d'alumine.

En chauffant la dissolution, l'eau se décompose

SCD Lyon 1

réellement, l'acide hydrochlorique se dégage et l'alumine reste.

C'est d'après cette décomposition que M. Whöler a supposé que le chlorure d'aluminium dans l'eau n'était ni un hydrochlorate, ni un chlorure d'aluminium, mais une substance d'une formation analogue à celle de l'acide fluosilicique, lequel dans l'eau devient l'acide hydro-chloro-aluminique.

Nous ne pouvons partager cette manière de voir. Il faut bien faire attention que l'insolubilité, en général, est une force beaucoup plus puissante qu'on ne le croit ordinairement. L'alumine ne se précipitant pas, on peut penser que l'aluminium ne s'oxide pas. Au reste, tant qu'un corps reste en dissolution, on ne voit pas ce qui se passe et l'on ne peut pas appliquer les mêmes explications que pour les composés où tout est mis en évidence. Nous pourrons considérer la dissolution de chlorure d'aluminium comme un chlorure acide, ou comme un hydrochlorate d'alumine.

Ce chlorure est décomposé par les autres bases. Voyons le procédé pour obtenir l'aluminium.

SCD Lyon 1

On prend le chlorure d'aluminium séché ; on le met dans un creuset de platine avec une certaine quantité de potassium. (On doit éviter de faire l'opération dans le fer.) Le chlorure est mis au fond du creuset; il doit être en quantité considérable relativement au potassium ; on en met dix fois le poids de celle-ci ; on chauffe doucement pour favoriser l'action. A froid, il n'y aurait rien ; par l'action de la chaleur il se forme de la potasse et en même temps l'aluminium est mis à nu. On obtient une masse alcaline qu'on laisse refroidir lentemeut sur la lampe à l'esprit-de-vin. C'est aussi avec la lampe à l'esprit-de-vin que l'on élève la température.

On jette ensuite la masse dans l'eau ; elle s'y délaie. Il peut y avoir un peu d'effervescence. L'aluminium gagne le fond du vase ; il est en petits grains comme de la poudre, ou plutôt en paillettes extrêmement fines, ayant un éclat métallique que l'on compare à l'éclat de l'étain.

Cette substance paraît grise ; si on la frotte avec un brunissoir, ses parties s'agglomèrent et forment une surface qui réfléchit la lumière.

SCD Lyon 1

M. Whôler a voulu essayer de conduire l'électricité et la chaleur par cette poussière, ce qui est une propriété des métaux; mais elle la conduit fort mal. Quand un corps est divisé, quand il y a solution de continuité entre ses parties, quelque bon conducteur qu'il puisse être, il perd cette qualité. L'expérience de M. Whôler ne prouve pas que l'aluminium ne jouisse de la métallicité ou de la propriété conductrice.

A l'air et dans l'eau, l'alumium ne s'altère pas; il est même peu altéré par les acides nitrique et sulfurique à froid; chose extraordinaire; puisqu'il a une grande affinité pour l'oxigène. Il faut, pour bien le comprendre, considérer la force de cohésion qui est un obstacle aux nouvelles affinités, et elle paraît être très grande dans l'aluminium. Mais si l'on élève la température, les acides changent l'aluminium en alumine.

Parmi les corps qui ont le plus d'affinité pour l'aluminium sont les alcalis, et particulièrement la potasse.

M. Whôler a vu que l'aluminium se combinait parfaitement bien avec les corps simples.

SCD Lyon 1

Cette substance brûle dans l'oxigène avec un grand éclat et une grande élévation de température ; l'éclat est si vif, qu'on l'a comparé à celui du soleil. La chaleur qui se développe est si forte, que l'alumine est en partie fondue ; et l'on sait qu'on ne peut la fondre par les moyens ordinaires, même par le chalumeau à gaz oxigène et hydrogène. En raison de cette fusion, l'alumine prend une consistance telle, qu'elle fait feu avec le briquet et coupe le diamant, et elle ressemble à ce produit naturel que l'on nomme corindon, qui par sa dureté vient après le diamant.

En combinant l'aluminium avec le chlore, on reforme le chlorure obtenu par les procédés que nous avons indiqués ; expérience extrêmement satisfaisante comme vérification.

L'aluminium est fixe.

Chauffé au rouge et mis en contact avec le soufre en vapeurs, il se forme un sulfure. On le combine facilement avec l'arsenic et le phosphore. Ainsi voilà un nouveau corps simple provenant de l'alumine, dont la composition avait bien été regardée comme incontestable mais

SCD Lyon 1

que l'on avait pourtant pas encore décomposée.

La combustion de l'aluminium dans l'oxigène peut expliquer quelques-uns des phénomènes de la nature ou la formation du corindon. Cette substance doit être considérée comme un produit volcanique : le potassium peut, dans les éruptions des volcans, décomposer des chlorures d'aluminium dont on comprend facilement la formation par la présence du chlore et de l'alumine; enfin l'aluminium étant formé, on comprend sa combustion dans l'oxigène, et voilà pourquoi le corindon est une matière si dure et qui a éprouvé la fusion.

Que les volcans soient le produit de l'inflammation des dépôts de matières combustibles, ou le résultat des feux que l'on suppose exister au centre de la terre, l'explication subsiste. Le corindon se trouve toujours dans les produits des volcans qui fument encore ou des volcans éteints.

Le manganèse forme avec le chlore plusieurs chlorures, et l'on peut en citer trois bien distincts. Nous en parlerons, parce que l'un des chlorures de manganèse s'emploie dans les arts.

SCD Lyon 1

On forme le protochlorure de manganèse, en prenant du peroxide pur et en versant dessus de l'acide hydrochlorique. Il se dégage une certaine quantité de chlore et il ne se forme pas un chlorure correspondant à l'oxigène que le métal contient (il en contient deux atomes); il faudrait deux atomes d'acide hydrochlorique, et il se formerait un perchlorure contenant deux atomes de chlore, si la combinaison correspondait à l'oxigène du métal. Mais en employant la chaleur, comme on fait ici, le perchlorure ne peut exister.

On peut faire cristalliser la dissolution de protochlorure; elles se présente sous forme de prismes très aplatis.

Au feu, ce protochlorure fond dans son eau de cristallisation; il se dessèche, et passe ensuite à la fusion ignée. Il ne se volatilise pas : il est très permanent.

Si l'on chauffe ce sel au contact de l'air, il y a formation d'acide hydrochlorique et il reste de l'oxide. Son eau de cristallisation se décompose et fournit de l'hydrogène au chlore.

SCD Lyon 1

Le chlorure de manganèse est très soluble dans l'eau; il est même déliquescent et il se dissout dans l'alcool.

Nous venons de parler du protochlorure; l'autre chlorure de manganèse n'a qu'une existence éphémère. Pour le faire, il faut prendre du manganèse et le combiner avec du chlore, et nous regardons le sel qui en provient comme étant un perchlorure.

Si l'on prend du chlorure ordinaire et qu'on y fasse arriver du chlore, celui-ci est absorbé en grande quantité; le premier est donc le protochlorure, et le second, ou ce que l'on obtient par l'addition du chlore, est le perchlorure. Or, c'est une substance semblable à ce perchlorure que l'on obtient par la combinaison directe du chlore avec le manganèse.

Ce sel se décompose par la chaleur et donne de l'oxigène aux corps qui en manquent par la séparation des élémens de l'eau de cristallisation.

Il y a un troisième chlorure qui correspond à l'acide manganésique : cet acide forme ce qu'on appelle le *caméléon minéral*.

SCD Lyon 1

On fait le caméléon en fondant de la potasse avec le peroxide de manganèse. On obtient une dissolution d'un vert foncé. Ce caméléon est vert parce qu'il est obtenu avec un excès de potasse : si l'on sature la potasse par l'acide sulfurique, la dissolution devient rouge. Ce sont ces changemens de couleur qui l'ont fait appeler caméléon. Ce n'est que du manganésiate de potasse.

On dessèche le caméléon et l'on verse dessus une certaine quantité d'acide sulfurique, et sur le tout on jette du sel marin par petites parties. L'acide manganésique cède de son oxigène au sodium du sel marin, qui doit se combiner avec l'acide sulfurique, et l'acide manganésique s'unit au chlore. Ce chlorure particulier est remarquable par une couleur rouge ou par une couleur cuivrée. Il se présente sous forme de vapeurs qui peuvent être recueillies; ces vapeurs sont pesantes et restent sur les parois des vases. On peut les transvaser d'une cloche dans une autre. En se condensant, elles se décomposent, et il se forme de l'acide manganésique par la décomposition de l'eau qui fait partie du sel.

SCD Lyon 1

Le chlorure de zinc s'obtient en faisant passer du chlore sur du zinc chauffé à une température rouge. Il est difficile de faire cristalliser ce sel. Il est très fusible, et fond à une température de 100°.

Il n'a pas une grande consistance : il ressemble au beurre; aussi l'avait-on appelé *beurre de zinc*. Il peut se volatiliser : il est alors anhydre. Si la volatilisation se fait à l'air, il y a une portion assez grande du sel de décomposée.

Ce sel pourrait se former par la voie humide.

Le fer forme plusieurs oxides, et par conséquent plusieurs chlorures; aussi avons-nous un protochlorure, un perchlorure et un chlorure intermédiaire.

Le protochlorure s'obtient en faisant arriver du chlore sur du fer de manière que le fer se trouve en excès, ou bien en traitant le fer par l'acide hydrochlorique.

Ce chlorure se fond et cristallise par le refroidissement. A une température rouge, il se volatilise.

La cristallisation de ce sel est feuilletée ou

SCD Lyon 1

même en paillettes quand il est formé en faisant arriver l'acide hydrochlorique sur le fer.

Ce sel se dissout dans l'eau, et alors il communique une couleur verte analogue à celle des sels de fer formés avec les oxacides. On peut le faire cristalliser de ses dissolutions, et il devient anhydre.

Tous les sels de fer ont la propriété de s'altérer quand on les expose au contact de l'air; le chlorure que nous examinons ne fait pas exception : si on le tient au contact de l'air, l'oxigène est absorbé peu à peu et il se forme dans la dissolution un précipité d'oxide mêlé d'un peu de chlorure. Ainsi le chlorure de fer tend à passer à un autre état.

On se sert, dans les laboratoires, du chlorure de fer, en raison de sa solubilité et de la propriété qu'il a d'absorber une grande quantité de deutoxide d'azote pour examiner la pureté du deutoxide d'azote.

Parmi les chlorures, il n'y en a aucun qui n'ait la propriété de se combiner avec l'hydrochlorate d'ammoniaque et de former des sels dou-

SCD Lyon 1

bles, que l'on peut considérer comme étant des hydrochlorates doubles, ce qui paraît plus simple, parce que les sels combinés seraient symétriques. Ce qui vient à l'appui de cette opinion, c'est que l'hydrochlorate d'ammoniaque se combine avec les chlorures atome à atome.

En faisant arriver du chlore dans du protochlorure de fer, le chlore est absorbé très rapidement; le sel change de couleur : de vert qu'il était, il devient jaune. Le perchlorure est alors formé.

On forme aussi ce sel en faisant passer sur le fer du chlore en excès; il se produit un composé ou un perchlorure de fer, qui est couleur d'or ou d'un rouge brun foncé, et en petites paillettes brillantes.

Si l'on fait volatiliser plusieurs fois le perchlorure, il n'éprouve aucune altération. Exposé à l'air, il en attire l'humidité et devient très déliquescent; alors il ne peut plus être desséché. La chaleur en dégage de l'eau, de l'acide hydrochlorique; une portion du sel est volatilisée, et il reste de l'oxide avec un peu de chlorure. La

SCD Lyon 1

chaleur étant plus forte, il ne reste que de l'oxide.

Ainsi le protochlorure de fer peut, de l'état liquide, être ramené à l'état sec et anhydre; mais quand on prend du perchlorure et qu'on en concentre sa dissolution, il se décompose en grande partie si l'on veut le dessécher.

Le perchlorure est extrêmement soluble dans l'eau. Il se dissout dans l'alcool et même dans l'éther.

Nous allons examiner maintenant les chlorures de fer sous le rapport de leur présence dans les volcans, et comme donnant un produit qui est connu en Minéralogie sous le nom de *fer spéculaire*.

On trouve parmi les productions des volcans éteints ou en activité des lames de fer parfaitement polies, qui forment miroir, et que par cela on nomme spéculaires. Elles sont en quantité considérable dans les laves du Puy-de-Dôme; les interstices de ces laves sont remplis de fer à l'état d'oxide. J'en ai vu en 1805, dans le résidu d'une éruption précédente du Vésuve. La lave avait coulé d'abord comme de l'eau, et s'était

SCD Lyon 1

ensuite refroidie à la surface ; et enfin les bords, en se solidifiant, s'étaient rapprochés de manière à faire une voûte. La lave avait coulé encore dessous ; mais diminuant en quantité, elle avait coulé comme dans un canal qu'elle s'était fait elle-même. Elle était arrêtée depuis long-temps ; mais la température s'était conservée, les masses étant considérables. L'intérieur de cette galerie, qui avait une étendue fort grande, était tapissé d'une prodigieuse quantité de ce fer spéculaire absolument semblable à celui que l'on connaît, mais dont on ignorait l'origine, parce qu'on n'avait pas pris la nature sur le fait.

Ce fer spéculaire ne peut pas avoir été formé immédiatement comme oxide de fer : il aurait fallu supposer que le fer avait été volatilisé, ce qui est impossible ; mais nous savons que dans les volcans il se dégage des chlorures, c'est incontestable. Je vous ai cité l'hydrochlorate d'ammoniaque, le sel marin ; nous savons ensuite qu'il peut se trouver du fer dans les matières volcaniques, et qu'il se dégage des vapeurs d'acide hydrochlorique des déjections des volcans : il

peut donc se former des chlorures de fer, lesquels sont décomposés par leur contact avec l'eau. Presque toutes les fumeroles de volcan donnent de l'acide hydrochlorique; quelquefois cependant on ne recueille que de l'eau pure, mais le plus souvent elle est acide.

Je viens maintenant à notre chlorure de fer. Ce chlorure, quel qu'il soit, étant exposé à l'action de la chaleur et de l'humidité, se décompose et donne des vapeurs d'acide hydrochlorique et de l'oxide de fer.

Le protochlorure par l'action de l'oxigène de l'air donne du perchlorure, et le perchlorure n'a besoin que de l'action de l'eau pour donner de l'oxide. Ainsi les vapeurs dégagées du volcan se décomposent dans l'air, et forment des atomes d'oxides qui cristallisent. Telle est probablement l'origine de ce fer spéculaire, que l'on trouve dans les résidus des volcans.

Voici du chlorure de fer que l'on a fait chauffer dans ce creuset; il fume abondamment; si l'on présente à la fumée un papier bleu, il va être rougi très promptement: c'est qu'il y a du chlore

SCD Lyon 1

entraîné. Si l'on dirige un courant de vapeurs dessus le chlorure, il donnera des vapeurs plus abondantes encore, et le résidu sera de petits cristaux d'oxide. Si nous mettions dans le creuset de l'argile humide, il y aurait combinaison de l'oxide de fer avec la matière terreuse, et nous aurions un composé très riche en fer.

C'est ainsi qu'on apprend à entrevoir la formation des corps rassemblés par le minéralogiste.

L'étain se combine très bien avec le chlore, et forme deux chlorures. Nous avons d'abord un protochlorure, que l'on peut obtenir à l'état sec en traitant de l'étain par de l'acide hydrochlorique : on chauffe l'étain, et l'on fait arriver l'acide sur le métal. Il y a dégagement d'hydrogène et production du sel. Il faut mettre le métal en excès.

Il y a un procédé général pour faire les chlorures d'une manière sûre. Nous avons un chlorure, ou plutôt un perchlorure de mercure, connu sous le nom de sublimé corrosif; il a la propriété de céder son chlore à une foule d'autres métaux, ou,

SCD Lyon

en d'autres termes, le mercure a peu d'affinité pour le chlore, de manière qu'il le cède à tous les corps. Cependant tout dépend des proportions dans lesquelles on l'emploie. Si l'on met parties égales d'étain et de sublimé corrosif, il se forme un protochlorure d'eau : par ces proportions, l'étain est véritablement en excès. Ce sel est composé d'un atome de chlore et d'un atome d'étain.

Je crois que je n'ai point donné le poids de l'atome d'étain.

Il est égal à.....	7,35294
L'atome de chlore est égal à.....	4,42650
Le poids atomistique du protochlorure d'étain est donc égal à.....	11,77944.

Ce protochlorure étant exposé à l'action de la chaleur, fond et produit une masse grise par le refroidissement. La cassure de cette masse est vitreuse, ce qui est tout l'opposé de la cassure cristalline.

Ce même chlorure peut être volatilisé à une chaleur rouge; et si l'opération a été faite sans la présence de l'eau, la volatilisation a lieu sans

SCD Lyon 1

décomposition; mais si l'eau est présente, la décomposition s'opère.

Ce sel est connu sous le nom de sel d'étain dans les arts. On l'obtient en grand, en traitant l'étain par l'acide hydrochlorique : on met le métal dans l'eau dans des vaisseaux de grès ou de cuivre, ce qui n'a aucun inconvénient, parce que l'étain a beaucoup plus d'affinité pour le chlore que le cuivre. Alors l'acide hydrochlorique, en arrivant sur l'étain, abandonne son hydrogène et forme du chlore : on fait cristalliser ensuite. Les cristaux sont des aiguilles prismatiques.

Ce sel, à l'état solide, étant mis dans l'eau et en petite quantité, peut être dissous sans décomposition sensible; mais si l'on étend l'eau, il se forme un sous-sel, c'est-à-dire que le protochlorure se décompose, et donne lieu à une liqueur plus acide et à un précipité qui contient moins de chlore. Ce sous-sel est formé de 2 atomes de métal, de 1 atome d'oxigène, et de 1 atome de chlore. Enfin ce composé n'est point anhydre : il renferme deux proportions d'eau.

SCD Lyon 1

Ce sous-sel mêlé à l'eau est décomposé par la chaleur.

Le protochlorure d'étain est décomposé facilement par les alcalis. Ainsi en le traitant par la potasse en petite quantité, on obtiendrait un précipité qui sera un sous-sel, et l'eau pourra faire passer le précipité à l'état d'oxide en augmentant la quantité de l'alcali.

On avait remarqué qu'en précipitant le chlorure d'étain par la potasse, il se déposait au bout d'un certain temps au fond du vase une matière cristalline affectant la forme du chou-fleur, d'un gris noir et que l'on a prise pour du métal. Proust pensait que l'étain était réduit par la potasse, ce qu'il attribuait à la grande affinité de la potasse pour le peroxide d'étain; car il faut savoir que le peroxide d'étain se conduit avec les bases comme un acide. Or, ce peroxide ne pouvait se former qu'aux dépens de l'oxigène du protoxide, ce qui régénérait une partie du métal; mais Berthollet ayant examiné ce précipité, vit qu'il se dissolvait dans l'acide hydrochlorique sans dégagement de gaz: ainsi ce précipité n'est pas du

SCD Lyon 1

métal; car si cela était, il y aurait dégagement d'hydrogène.

Je n'ai jamais obtenu un précipité métallique; j'ai toujours obtenu de l'oxide noir, de sorte que si Proust s'est borné à examiner l'aspect de la matière, ce n'était pas un caractère suffisant pour prononcer. J'ajouterai à l'autorité de Berthollet, en disant que j'ai vu aussi le précipité se dissoudre dans l'acide hydrochlorique sans dégagement de gaz hydrogène.

Le protochlorure d'étain est un réactif dont nous nous servons fréquemment dans les laboratoires. Il a une grande tendance à se surchlorer, c'est-à-dire à prendre une excédant de chlore. Quand on l'expose au contact du chlore, il l'absorbe rapidement, et même l'affinité est si grande qu'il y a inflammation du protochlorure dans le chlore, même à froid.

Quand il est exposé au contact de l'air, l'affinité qu'il a pour le chlore fait également qu'il se combine avec l'oxigène. Voici ce qui se passe alors: il faut imaginer que la moitié du protochlorure se décompose complètement et donne

son chlore à l'autre portion ; il se forme un précipité d'oxide d'étain, et il reste une dissolution de perchlorure d'étain.

Voilà une action sur l'oxigène fort remarquable. Cette action est telle, que si nous prenons du protochlorure et que nous le mettions en contact avec l'acide arsenieux ou arsenique, il réduit ces deux acides; une portion du métal reste à l'état d'oxide, l'autre s'unit à une partie chlore qu'abandonne le chlorure. Ce chlorure d'étain agit comme corps désoxigénant; mais c'est pour passer à l'état de perchlorure.

Nous avons une foule d'oxides métalliques qui sont réduits par le protochlorure d'étain. Les chlorures de mercure, d'argent, sont décomposés par ce sel; il fait passer l'acide sulfureux à l'état de soufre. Il attaque même les sels de cuivre. Il réduit une grande quantité de corps, en leur enlevant de l'oxigène.

Pour examiner les propriétés du perchlorure, il faut l'obtenir autrement que par la décomposition du protochlorure. Pour cela on combine directement l'étain avec le chlore; mais on peut

SCD Lyon 1

aussi le former par l'ancien procédé, qui consiste à chauffer quatre portions de perchlorure de mercure et une partie d'étain en limaille.

Quand on veut obtenir l'étain en poudre fine, on le mêle à un peu de mercure ; alors on peut le broyer et le diviser comme on veut.

En distillant quatre parties de perchlorure de mercure et une d'étain, on obtiendra un liquide tout-à-fait incolore, que l'on appelait autrefois *liqueur fumante de Libavius*.

Le perchlorure d'étain est formé de deux atomes de chlore et un atome d'étain.

Quand on l'expose au contact de l'air, il fume aussitôt. Il a une odeur particulière très marquée que l'on ne peut définir. Les vapeurs qu'il donne sont du perchlorure qui se dégage et qui, s'unissant avec de l'eau, forme un composé moins volatil. C'est la raison pour laquelle on voit ces vapeurs dans l'air.

Le perchlorure a la propriété d'agir avec force sur l'eau. Dans un vase ouvert, il attire l'humidité, et forme une combinaison hydratée qui cristallise sur les parois du vase. Mais on peut mo-

SCD Lyon 1

dérer cette action puissante en mêlant de l'eau avec le corps; en y mêlant un tiers de son poids d'eau, on le solidifie complètement. Ce mélange occasione une ébullition qui volatilise la partie du sel qui n'est pas encore combinée avec l'eau. Une fois qu'il a été combiné avec l'eau, il est moins volatil et ne fume plus à l'air.

Dans cet état, si on l'expose à l'action de la chaleur, il ne s'en volatilise qu'une petite partie; il y a décomposition du reste, dégagement de l'acide et un résidu d'oxide.

Ce perchlorure hydraté est très stable: il n'éprouve aucune altération à l'air; il n'a plus la propriété d'enlever l'oxigène; il ne l'enlève même pas à l'or, qui y tient si peu. Il se dissout dans l'eau sous toutes sortes de proportions. Il se dissout aussi dans l'alcool. On prépare ce composé dans les arts; il forme un mordant pour l'écarlate.

Ce sel hydraté, comme je vais vous le montrer, peut être délayé dans une grande quantité d'acide hydrochlorique sans précipitation; tandis que si l'on fait la même expérience avec le per-

SCD Lyon 1

chlorure que l'on peut former immédiatement, il y aura précipité.

Ce fait et plusieurs analogues avaient fait penser à M. Berzelius que c'étaient deux sels différens ; mais depuis il est revenu à une autre opinion, parce que les oxides que l'on obtient de ces deux combinaisons sont identiques et contiennent la même quantité d'oxigène.

Cependant si les élémens de ces sels sont les mêmes, il faut que leurs molécules ne soient pas dans le même état pour produire des effets si différens dans l'acide hydrochlorique. Ainsi l'on peut croire que le perchlorure d'étain formé directement, et celui qui est obtenu par le perchlorure de mercure, ont leurs molécules dans des situations diverses, quoique, chimiquement parlant, il n'y ait pas de différence, puisque l'on trouve la même quantité de métal et d'oxigène dans l'un et dans l'autre.

Le protochlorure et le perchlorure d'étain forment des sels doubles avec un grand nombre de corps ; c'est ce qu'Amédée Berthollet a observé.

Les chlorures de sodium, de strontium, for-

SCD Lyon

ment aussi des chlorures doubles avec l'étain, et donnent des cristallisations différentes.

On peut dire d'une manière générale que le protochlorure d'étain donne des chlorures doubles avec presque tous les autres chlorures.

Le perchlorure d'étain peut aussi former des combinaisons doubles avec l'ammoniaque qu'il absorbe en grande quantité; mais cette combinaison se détruit en ajoutant de l'eau.

L'arsenic est susceptible de se combiner avec le chlore et de former deux combinaisons. On forme très aisément le protochlorure en faisant arriver du chlore sur de l'arsenic; on a un liquide jaunâtre. On peut aussi obtenir un chlorure en distillant ensemble une partie d'arsenic et six parties de sublimé corrosif. On a un liquide très dense qui, jeté dans l'eau, la décompose et produit de l'acide arsenieux.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

17e LEÇON. — 6 JUIN 1828.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Protochlorure de chrôme.—Perchlorure.—Protochlorure d'antimoine ou beurre d'antimoine. — Différens procédés pour le préparer. — Deutochlorure. — Chlorure de cobalt; il est employé comme encre de sympathie. — Diverses encres de sympathie. — Chlorure de bismuth. — Protochlorure de cuivre. — Forme avec l'ammoniaque une dissolution incolore. — Perchlorure. — Son emploi dans l'artifice. — Sous-chlorure. — Chlorure de nickel. — Chlorure de plomb, connu autrefois sous le nom de *plomb corné*. — Sous-chlorure. — Sa préparation pour la peinture. — Protochlorure de mercure; le plus pur est obtenu par un chlorure et le protonitrate de mercure. — Sa grande insolubilité. — Deutochlorure ou sublimé corrosif. — Dangers dans sa préparation. — Action de la lumière. — Sous-chlorure. — Hydrochlorate double de mercure et d'ammoniaque. — Chlorure d'argent. — Son excessive insolubilité. — Fondu, on le nommait autrefois *lune cornée*. — Sa dissolubilité dans l'ammoniaque. — Il peut cristalliser dans cette dissolution. — Action de la lumière. — Sa décomposition par le zinc et le fer.

Le chlore forme avec le chrôme deux chlorures, qui sont tous deux volatils.

Pour obtenir le protochlorure de chrôme, on peut s'y prendre de plusieurs manières : on peut

SCD Lyon 1

décomposer un sel de chrôme par le charbon et le chlore, ou bien combiner directement le chrôme avec l'acide hydrochlorique. Le sel étant desséché donne un produit volatil. A l'état solide, il a une couleur de fleurs de pêcher; il se dissout dans l'eau, et la dissolution est colorée. Les alcalis le décomposent.

L'autre chlorure de chrôme s'obtient de la manière suivante : on fait un mélange de 1 partie de sel marin et de 2 parties de chromate de potasse; on fond le tout ensemble : on concasse grossièrement le mélange que l'on met dans une cornue; on verse dessus de l'acide sulfurique, et l'on chauffe légèrement; en chauffant, il se produit une vapeur excessivement foncée, qui se condense ensuite en un liquide. Pour condenser cette vapeur, on plonge le récipient dans un mélange de glace du sel, qui produit un froid de 20° au-dessous de zéro environ. Le liquide est très foncé, noir, aussi noir que de l'encre : c'est le perchlorure de chrôme. Il correspond à l'acide chromique, et contient 3 atomes d'oxigène : il y a par conséquent 3 atomes de chlore.

SCD Lyon

Ce chlorure, comme l'indique sa préparation, est très volatil. Exposé à l'air, il fume abondamment; quand il est en couches minces sur les parois des vases qui le renferment, on voit la richesse de sa couleur rouge. Il se décompose à l'air, et il y a formation d'acide hydrochlorique et d'acide chromique.

On forme avec l'antimoine et le chlore trois combinaisons correspondantes au protoxide, au deutoxide ou acide antimonieux, et à l'acide antimonique.

Le premier est ce qu'on appelle communément beurre d'antimoine. On peut l'obtenir en chauffant un mélange de 1 partie d'antimoine et 2 parties de sublimé. Ce produit a l'apparence *butireuse* : c'est le protochlorure d'antimoine.

On peut le former encore d'une manière plus simple, en traitant de l'antimoine métallique par le chlore de manière que le métal soit en excès. Si le chlore était en excès, on aurait un perchlorure.

On peut aussi traiter l'antimoine par un mélange d'acide nitrique et hydrochlorique, ou de

l'eau régale : les deux acides se décomposent rapidement, et l'acide hydrochlorique passe à l'état de chlore et s'unit au métal. Une partie de l'oxigène de l'acide nitrique décomposé s'empare de l'hydrogène de l'acide et forme de l'eau ; l'autre partie oxide le métal, ou se dégage encore combinée à l'azote. Telle est la manière d'agir de l'eau régale.

Si l'on veut maintenant avoir le protochlorure anhydre, on est obligé d'évaporer la dissolution ; mais quand il a perdu son eau, si l'on continue à chauffer, il se volatilise.

On peut encore préparer ce sel en mêlant du sulfate de protoxide d'antimoine avec du sel marin ; on chauffe : il se fait du sulfate de soude, et le protochlorure d'antimoine se volatilise.

Enfin, en traitant le sulfure d'antimoine par l'acide hydrochlorique. Ce sel fond à la température de l'eau bouillante, et se volatilise à une température plus élevée. C'est un caustique puissant : voilà pourquoi on en fait usage en Pharmacie. Quand on le jette dans l'eau, il la décompose aussitôt et donne un précipité considérable.

SCD Lyon

Ce précipité est ce que l'on appelait autrefois poudre d'Algaroth; c'est un sous-chlorure ou un sous-hydrochlorate. L'oxigène remplace une partie du chlore.

En lavant la poudre d'Algaroth avec du carbonate de potasse, on a du deutoxide d'antimoine très pur. La potasse enlève le chlore que contient ce sous-chlorure. On peut obtenir du deutoxide d'antimoine en chauffant la poudre d'Algaroth; mais alors il se fait un partage du protochlorure, l'antimoine se volatilise, et il ne reste que l'excès d'oxide.

Le deutochlorure d'antimoine, que je ne ferai que nommer, s'obtient en prenant le deutoxide d'antimoine et en le dissolvant dans l'acide hydrochlorique concentré. Il se comporte comme l'autre quand on le dissout dans l'eau.

On connaît aujourd'hui un troisième chlorure dont la découverte a été faite par M. Rose, chimiste de Berlin, et qu'il a obtenu en faisant passer du chlore sur du métal. Cette opération s'exécute de la manière la plus simple : on fait passer un chlore à travers un tube qui contient du chlo-

SCD Lyon 1

rure de calcium pour le dessécher; on le fait ensuite passer dans un autre tube qui suit le premier, et dans lequel on a mis de l'antimoine; on n'a pas même besoin de chauffer. Aussitôt que le chlore est en contact avec l'antimoine, la combinaison s'opère : il y a production de chaleur, et l'on verrait des étincelles si la combinaison avait lieu dans un tube transparent. Le perchlorure coule, parce qu'on ménage une inclinaison au tube.

Pour avoir le perchlorure pur, il faut le distiller une seconde fois.

Ce perchlorure est remarquable par sa grande volatilité; par ses propriétés physiques, qui peuvent être utiles dans plusieurs circonstances. Lorsqu'on le dissout dans l'eau, il fume, ce qui annonce sa volatilité; et la partie qui est dissoute se décompose, et donne de l'acide antimonique ou peroxide d'antimoine.

Le chlorure de cobalt peut être fait par l'acide hydrochlorique et le cobalt même. Je cite cette préparation pour indiquer une propriété qu'il est bon de connaître : c'est que le cobalt se dissout

SCD Lyon

dans l'acide avec dégagement d'hydrogène. On opère d'une manière plus expéditive en prenant de l'oxide de cobalt ou de la mine de cobalt, que l'on traite par l'acide hydrochlorique; on forme alors une dissolution rose groseille : c'est le chlorure de cobalt. Il est là mêlé avec de l'eau; si l'on veut l'avoir sec, il faut chauffer et évaporer la dissolution rosée. Il jouit d'une certaine volatilité. Quand il a été distillé, il présente un tissu cristallin lamelleux.

La dissolution rosée est susceptible de changer de couleur, suivant la concentration du liquide. Si nous évaporions, nous obtiendrions un liquide d'un bleu très intense. Ce sera la concentration qui donnera cette couleur. En chauffant la dissolution jusqu'à l'ébullition, elle change également de couleur et devient bleue.

On écrit sur le papier avec les dissolutions de cobalt; en faisant chauffer le papier, l'écriture qui était inaperçue paraît bleue.

Le chlorure de cobalt peut donc avoir diverses couleurs, selon les degrés de concentration de la dissolution. La couleur bleue est un caractère

SCD Lyon 1

de sa pureté. S'il était impur, la couleur tirerait au vert. C'est qu'alors ce cobalt est mêlé à du fer ou à du nickel, métaux qui donnent des dissolutions jaunes. Le jaune et le bleu forment le vert.

Le chlorure de cobalt est susceptible de cristalliser; on l'obtient en petits cristaux rouges grenat. Ces cristaux se dissolvent dans l'alcool, qu'ils teignent en rouge. A une chaleur un peu élevée, les cristaux se fondent; ils perdent ensuite leur eau, se dessèchent, et enfin se volatilisent.

On a donné le nom d'encre de sympathie au chlorure de cobalt impur. C'est la première encre de cette espèce qui a été connue ; elle date de plus d'un siècle et demi. Cette encre est la dissolution de chlorure de cobalt qui change de couleur par la chaleur. Ordinairement elle est verte et s'obtient en prenant simplement le cobalt du commerce qui contient de l'arsenic : on le dissout dans l'acide nitrique que l'on mêle au sel marin.

Je saisis cette occasion pour dire un mot des encres de sympathie en général. Former une

SCD Lyon

encre de sympathie consiste à se procurer un liquide avec lequel on peut écrire, dont les caractères disparaissent en séchant ou ne laissent qu'une trace excessivement légère, et qui ensuite, par un moyen quelconque, deviennent lisibles. Or, on peut dire que l'on a aujourd'hui plusieurs centaines d'encres de sympathie. Rien n'est plus facile que d'écrire avec un liquide incolore et de faire apparaître les caractères.

En écrivant avec une dissolution de plomb ou avec de l'acétate de plomb on aura des caractères noirs, par l'acide hydrosulfurique.

Une dissolution de bismuth se conduira de même avec le même acide.

Une dissolution de fer dans l'acide nitrique ou sulfurique donnera une encre qui paraîtra noire par une décoction de noix de galles, ou qui donnera des caractères bleus en employant le cyanoferrure de potassium.

Voilà un papier sur lequel on vient d'écrire avec de l'acétate de plomb; on y passe de l'hydrosulfate d'ammoniaque et les caractères paraissent.

SCD Lyon 1

Il y a encore d'autres encres que celles que nous venons de citer, et qu'il est plus difficile de reconnaître : c'est lorsqu'on écrit avec des sucs végétaux, avec du suc d'oignon ou du suc de navet, par exemple. L'écriture ne paraît pas, et il n'y a pas moyen de la faire paraître avec des réactifs; mais en présentant le papier à un brasier, il arrive que la matière végétale se calcine avant ou après le papier. Si elle se calcine avant, les caractères sont noirs; si le papier se calcine le premier, les caractères seront blancs sur un fond noir.

Maintenant, il s'agirait de reconnaître si l'on a écrit avec une encre invisible sur ce papier; cela est aisé en chauffant le papier, où les caractères présentent une différence. En général, le feu est un excellent moyen pour savoir si l'on a écrit avec de l'encre de sympathie.

Si le feu indique que l'encre est une dissolution métallique, on passe un hydrosulfate ou du cyanoferrure.

On obtient avec le bismuth et le chlore un chlorure. En général, le chlore se combine avec

SCD Lyon

tous les métaux ; c'est par le moyen du chlore que l'on est parvenu à les dissoudre tous : on n'aurait pas dissous l'or sans le chlore.

On obtient ordinairement le chlorure de bismuth, en distillant ensemble 2 parties de perchlorure de mercure et 1 partie de bismuth.

En traitant l'oxide de bismuth par l'acide hydrochlorique, on obtient encore le chlorure de bismuth, mais par la voie humide. On peut aussi employer l'eau régale pour dissoudre le métal ; alors il faut que l'acide nitrique ne domine pas : s'il dominait, on aurait pour résultat un oxide ou un nitrate. Dans toutes les dissolutions métalliques par l'eau régale, il faut en général que l'acide hydrochlorique domine si l'on veut avoir des chlorures.

Le chlorure de bismuth se comporte comme le chlorure d'antimoine quand on le verse dans l'eau : l'acide hydrochlorique a plus d'affinité pour l'eau que pour le métal, et il y a séparation ; on a une poudre qui est un sous-sel. En la lavant avec un peu de carbonate de potasse, on a de l'oxide de bismuth parfaitement pur.

SCD Lyon 1

Le cuivre nous donne deux chlorures, correspondant au protoxide et au deutoxide. Le protochlorure est formé de 1 atome de métal et de 1 atome de chlore. On peut le former en prenant du perchlorure de cuivre, que l'on fait avec le peroxide et l'acide hydrochlorique ; on le met avec de la limaille de cuivre, et l'on ajoute un peu d'acide hydrochlorique : on obtient ainsi un liquide vert, qui est du protochlorure tenu en dissolution dans l'acide. La couleur verte est due à une portion de perchlorure qui n'a pas été décomposée. Comme c'est l'acide qui tient le sel en dissolution, nous affaiblirons, par le moyen de l'eau, la force de l'acide, et nous aurons un précipité abondant de protochlorure.

Le liquide étendu d'eau a une légère teinte bleue, due au perchlorure. Le protochlorure n'a pas de couleur.

On peut aussi obtenir le protochlorure en calcinant le perchlorure, qui abandonne la moitié de son chlore.

Le protochlorure est de sa nature blanc, insoluble dans l'eau. Étant recueilli, bien lavé, il

SCD Lyon

peut se dissoudre dans l'ammoniaque, et ne lui donne pas de couleur, caractère des combinaisons du protoxide. Quand c'est le perchlorure que l'on dissout dans l'ammoniaque, nous avons une dissolution magnifique qui devient plus belle au contact de l'air, parce qu'elle prend davantage d'oxigène.

Le protochlorure peut être décomposé par les alcalis, la potasse, la soude, et l'on obtient le protoxide de cuivre pur.

Le perchlorure s'obtient en dissolvant le peroxide de cuivre dans l'acide hydrochlorique; il se forme de l'eau. Le sel en dissolution a la couleur verte; mais cette couleur est variable, selon le degré de concentration : en étendant d'eau, la couleur verte devient bleue. Je conjecture que le composé est différent, étant concentré ou étant étendu d'eau : il semblerait que, pendant qu'il est concentré, c'est un chlorure, et que quand il est délayé, c'est un hydrochlorate, parce que sa couleur ressemble à celle des dissolutions dans les oxacides.

Quand on évapore la dissolution de ce sel, il

SCD Lyon 1

prend une couleur brune ou jaune. Desséché, il devient anhydre, et si on l'expose à une chaleur plus élevée, il abandonne la moitié du chlore et passe à l'état de protochlorure. Il est extrêmement soluble dans l'eau, et cristallise en aiguilles. Il est soluble aussi dans l'alcool, et si l'on met le feu à l'alcool, il produit une flamme verte. On l'emploie dans les feux d'artifice.

Il a aussi la propriété d'absorber l'ammoniaque. En général, il y a beaucoup de chlorures qui ont cette propriété. Cependant on ne peut pas les considérer comme des acides, ou comme en remplissant les fonctions. A une chaleur élevée, ils perdent l'ammoniaque; ils le perdent même dans l'eau.

Quand on prend un perchlorure et que l'on ajoute un alcali en quantité suffisante pour le décomposer, il se forme un sous-sel. On le forme encore en humectant du cuivre avec de l'acide hydrochlorique, ou bien avec du sel marin. Cette opération ne réussit bien qu'au contact de l'air, et il se forme un oxide uni à un peu de chlore. Ce sous-sel renferme pour deux atomes

SCD Lyon

de cuivre, un atome de chlore et deux atomes d'oxigène. Ce sous-sel donne une couleur bleue employée dans les arts; elle résiste au soleil. Il n'y a pas long-temps qu'elle est en usage en France. On s'en sert pour peindre les bois, puisque le soleil ne la décompose pas.

Le nickel est dissous par le chlore. La dissolution de ce sel dans l'eau est verte. Les traces du chlorure de nickel sont jaunes sur le papier. Mêlé avec une encre de sympathie qui donnerait des traces bleues, on aurait des teintes vertes. On s'en sert d'après cela pour dessiner des paysages sur des écrans; les desseins apparaissent par l'action de la chaleur.

Le plomb donne trois oxides; nous ne connaissons cependant que le protochlorure. Pour l'obtenir, on prend de la litharge et on la traite par l'acide hydrochlorique, et l'on a un chlorure peu soluble qui se dépose dans la dissolution en petits cristaux. Ce sel est anhydre. 100 parties d'eau n'en prennent que 3 parties à froid, et à 100°, elles en dissolvent 5. Il est insoluble dans l'alcool. Les acides augmentent sa solubilité.

SCD Lyon 1

Ce chlorure exposé à l'action de la chaleur, fond très aisément, et présente, quand il est refroidi, une masse grise que l'on désignait autrefois par le nom de *plomb corné*. On avait donné le nom de *métal corné* à plusieurs chlorures, par exemple, au chlorure d'argent que l'on appelait *lune cornée*. Ces chlorures ont en effet l'apparence de la corne; ils sont rayés par l'ongle, et on les coupe au couteau.

Le chlorure de plomb est facilement décomposé par l'acide hydrosulfurique, qui donne du sulfure de plomb et de l'acide hydrochlorique qui reste en dissolution.

Il est aussi décomposé par l'acide sulfurique; mais il est à remarquer que l'on n'obtient pas de précipitation complète du plomb.

On se procure ce sel dans certaines analyses, et surtout dans l'analyse des végétaux.

En versant dans ce chlorure une dissolution d'ammoniaque, de manière que le chlorure reste en excès, on forme $\frac{1}{3}$ sous-chlorure; c'est-à-dire que pour 3 atomes de plomb, il y a 2 atomes d'oxigène et 1 atome de chlore; mais ce sel est

SCD Lyon 1

hydraté. Il y a un autre sous-chlorure de plomb qui est connu dans les arts sous le nom de *jaune minéral;* c'est $\frac{1}{7}$ chlorure, c'est-à-dire que pour 7 atomes de plomb, il y a 1 atome de chlore et 6 atomes d'oxigène. En formant ce $\frac{1}{7}$ chlorure par la voie humide, il serait blanc; mais en l'exposant à la chaleur, il fond aisément, et se présente comme une masse cristalline d'une couleur jaune. On l'emploie dans la peinture.

Pour faire le jaune minéral, on prend une certaine quantité de litharge. Si elle était pure, cela vaudrait mieux. On mêle avec cette litharge $\frac{1}{10}$ de sel ammoniac; on triture le mélange dans des tonneaux que l'on fait tourner: l'oxide de plomb se combine avec l'acide hydrochlorique et chasse l'ammoniaque. On fait rougir d'une autre part des creusets et l'on y projette le mélange trituré; il entre promptement en fusion; on retire tout de suite les creusets, et l'on coule la matière dans l'eau, où une partie cristallise en très grandes lames.

On emploie le sel ammoniac pour la fabrication du jaune minéral; mais on peut le produire

SCD Lyon 1

plus économiquement par l'acide hydrochlorique.

En variant les proportions de sel ammoniac ou d'acide, on aurait des jaunes de diverses intensités.

Il existe dans la nature un $\frac{1}{2}$ chlorure que l'on a trouvé en Angleterre. Il est composé d'un demi-atome de chlore, un atome d'oxigène et d'un atome de plomb.

Le mercure nous donne deux chlorures correspondans aux degrés d'oxidation, le protochlorure et le perchlorure.

Le protochlorure est très connu en pharmacie, où il est très employé; c'est le *mercure doux*. L'autre chlorure est connu sous le nom de *sublimé corrosif*, en raison de son énergie sur l'économie animale. Quand il avait été distillé, on appelait le mercure doux *calomélas*.

Pour obtenir le protochlorure de mercure, il suffit d'avoir du nitrate de mercure au minimum d'oxidation, nitrate que l'on forme en prenant de l'acide nitrique marquant 1,2, et le mélant avec un excès de mercure. On fait chauffer jus-

SCD Lyon 1

qu'à ce que le mercure ne paraisse plus diminuer, et l'on a alors le nitrate de protoxide de mercure.

Quand on a ainsi obtenu le nitrate de protoxide et que l'on verse dans la dissolution de ce sel du sel marin, il se forme un précipité blanc qui est du protochlorure. Par ce moyen, on est sûr de l'avoir parfaitement pur : s'il y avait du peroxide dans le nitrate, il ne se précipiterait pas par le sel marin. Comme nous sommes obligés de laver, le perchlorure serait emmené par les lavages.

On a remarqué qu'il se précipitait par le sel marin une certaine quantité de sous-nitrate de mercure, lequel résiste à l'action des lavages. C'est pour cela que l'on a conseillé, surtout M. Berzelius, d'ajouter une certaine quantité d'acide hydrochlorique au mélange après avoir mis le sel marin.

Cette manière est la plus simple que l'on puisse proposer pour former le protochlorure de mercure. On pourrait l'obtenir par sublimation.

Ce sel est d'une insolubilité étonnante; c'est un des plus insolubles que l'on connaisse. On a

SCD Lyon 1

trouvé qu'il fallait 250,000 parties d'eau pour en dissoudre une.

Si on l'expose à l'action de la chaleur, il se volatilise très aisément : à environ 400°, il forme des pains et donne des cristaux prismatiques quadrangulaires. Après avoir été sublimé cinq ou six fois, on l'appelait autrefois *panacée mercurielle*.

Il est insoluble dans les acides, qui le rendent seulement un peu plus soluble dans l'eau. Les alcalis le décomposent aussitôt, en donnant une couleur noire au précipité. Ce précipité noir n'est pas du protoxide de mercure ; on trouve en l'examinant à la loupe qu'il contient des petits globules de mercure et du peroxide.

Ce sel étant volatilisé, se moule parfaitement sur les vases distillatoires ; il y est adhérent et ne peut s'en détacher qu'avec peine.

Au moment où l'on sépare le protochlorure sublimé des vases auxquels il est attaché, on remarque qu'il donne des signes d'électricité très forts. Si on l'a sublimé dans le verre, le sel est négatif et le verre est positif. Quand on fond le

SCD Lyon 1

soufre dans le verre, on observe un effet semblable.

L'autre chlorure est le *sublimé corrosif*. Pour le faire, on prend le peroxide de mercure que l'on traite par l'acide hydrochlorique; il y a dissolution très rapide de l'oxide. Si l'on évapore, on a des cristaux anhydres.

On peut encore faire le perchlorure d'une autre manière. On prend du protonitrate de mercure, on y ajoute de l'acide hydrochlorique par petites parties et avec précaution jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité. Il se forme du protochlorure de mercure, et l'on a un atome de mercure et un atome d'acide qui restent en dissolution. Il faut encore donner un atome de chlore. On ajoute maintenant autant d'acide hydrochlorique qu'il a été nécessaire d'en mettre pour opérer la précipitation complète. L'acide nitrique est décomposé par l'excès d'acide hydrochlorique, et un atome de chlore se combine avec le protochlorure pour former le perchlorure de mercure.

On peut encore faire ce sel en prenant du sulfate de peroxide de mercure que l'on mêle avec

SCD Lyon 1

du sel marin ; on chauffe, et il y a échange de bases et formation de perchlorure de mercure et de sulfate de soude.

Je viens de dire que le perchlorure de mercure est anhydre lors même qu'il cristallise au milieu d'un liquide. Les cristaux sont des aiguilles très aiguës.

La saveur de ce sel est très forte ; elle est styptique : quand on le met sur la langue, il donne une saveur mercurielle que l'on conserve toute la journée. Il est assez soluble dans l'eau et beaucoup plus dans l'eau bouillante. 100 parties d'eau à froid en prennent 6 ou 7 parties ; l'eau chaude en prendrait 30 à 35 parties, ou le tiers de son poids.

Il est soluble dans l'alcool. Deux parties d'alcool peuvent en dissoudre une. Il se dissout même dans l'éther. C'est un chlorure remarquable par ses dissolutions. Il est rendu beaucoup plus soluble par l'acide hydrochlorique ; alors il se prend en masse par le refroidissement ; mais cette combinaison n'est pas stable, l'acide hydrochlorique se dégage. Le perchlorure se volatilise ; aupara-

SCD Lyon

vant il éprouve la fusion et bout très tranquillement. C'est la propriété de se sublimer qui lui a fait donner le nom de *sublimé corrosif.* L'ébullition est réelle; mais les vapeurs qu'elle donne sont plus intenses que celles de l'eau. Il est arrivé un accident à un chimiste que je ne nommerai pas : il distillait du perchlorure de mercure dans un vase tout-à-fait bouché; la chaleur fut poussée très loin. N'entendant plus aucun mouvement, il voulut faire une ouverture au vase distillatoire; la vapeur s'en échappa avec une grande force, frappa la figure de ce chimiste qui en fut blessé.

Ce sel, exposé à la lumière, est décomposé en partie : il se produit de l'acide hydrochlorique, et il se forme du protochlorure qui est plus stable.

Il est aussi décomposé par plusieurs substances végétales, surtout à l'aide de la chaleur et de la lumière. Quand il y a une matière gommeuse ou autre en dissolution avec le sublimé, il est bon de savoir que le chlorure est altéré par cette matière végétale.

On forme un sous-chlorure de mercure en

SCD Lyon 1

mêlant l'oxide rouge de mercure avec une dissolution de perchlorure. L'analyse de ce sous-chlorure n'a pas été faite.

En faisant arriver du chlore sur de l'oxide rouge de mercure, il se produit une matière d'un rouge brun foncé, et qui est encore le sous-chlorure.

En versant dans une dissolution de perchlorure du chlorure de chaux, on a encore du sous-chlorure ; il se forme un précipité rouge qui va brunir au fond du vase et qui contient du chlore. Ce sous-chlorure se rassemble en petits grains.

En faisant arriver du chlore sur du mercure, on obtient du chlorure.

Le sublimé corrosif se combine très bien avec l'hydrochlorate d'ammoniaque ; il forme un sel qui cristallise. Je n'en parlerai pas.

Je passe au chlorure d'argent. C'est un sel extrêmement remarquable, dont l'insolubilité est complète. On l'obtient facilement en versant dans le nitrate d'argent de l'acide hydrochlorique, ou un chlorure quelconque. On obtient aussitôt un précipité abondant, qui a l'apparence du lait

SCD Lyon

caillebotté. C'est l'*argent corné*, ou le chlorure d'argent.

Ce sel n'a aucune saveur, puisqu'il est insoluble; c'est même le plus insoluble que l'on connaisse. 1 partie d'acide hydrochlorique dans 300 mille parties d'eau donnent un précipité, en y versant du nitrate d'argent.

Ce composé est tout-à-fait insoluble dans l'alcool et même dans les acides, excepté cependant l'acide hydrochlorique concentré, qui le dissout d'une manière très notable. En versant de l'eau dans cette dissolution, elle s'empare de l'acide, et le chlorure d'argent se précipite.

Exposé à la chaleur, il entre très facilement en fusion : il donne un liquide qui devient jaune, et qui persiste dans cet état à la plus haute température. On l'a exposé dans un feu de forge avec du charbon, et il est resté sans éprouver d'altération et sans se volatiliser. C'est un corps parfaitement fixe.

Si le chlorure d'argent est insoluble dans les acides, il est au contraire éminemment soluble dans l'ammoniaque : c'est là un de ses caractères.

SCD Lyon 1

Il se dissout aussi facilement dans l'ammoniaque que le fait le sucre dans l'eau. Si l'on prend cette dissolution, qu'on l'expose à l'air, l'ammoniaque se dégage et le chlorure d'argent cristallise. On peut aussi faire reparaître le chlorure d'argent, en saturant l'ammoniaque par un acide.

Il est soluble dans une dissolution de sel marin. Il est bon que vous sachiez que si vous prenez une bassine d'argent pour y faire évaporer du sel marin, vous aurez un sel impur; car le chlorure de sodium devient alcalin et dissout une quantité très notable d'argent. C'est à ce point qu'en étendant d'eau le produit, la dissolution devient laiteuse et donne un précipité.

Ainsi le chlorure d'argent, insoluble dans l'eau et dans les acides, est soluble dans l'ammoniaque, dans l'acide hydrochlorique concentré, et dans les autres chlorures concentrés.

Exposé à l'action de la lumière, il ne conserve sa blancheur qu'un instant; car si l'on avait une lumière un peu vive, on peut dire qu'il change instantanément de couleur : il devient d'abord

SCD Lyon 1

violacé, puis violet dans toute l'étendue de la masse.

Qu'est-ce que ce changement de couleur ? En supposant qu'on ait pris un chlorure bien lavé, vous trouverez, lorsqu'il sera devenu violet, que l'eau dans laquelle il était plongé est acide, et enfin qu'elle précipite abondamment le nitrate d'argent : donc elle contient du chlore. Si du chlore est devenu libre, c'est qu'une certaine quantité d'argent a été régénéré. L'oxigène de cet argent reste dans la combinaison ; et s'il y a du cuivre mêlé à l'argent, il restera un peu d'oxide d'argent et de cuivre. Si l'on traite par l'ammoniaque qui dissout le chlorure d'argent, on obtiendra les atomes d'argent qui ont été régénérés.

Il faut terminer en exposant la manière de décomposer le chlorure d'argent. Cette expérience rappellera un fait curieux.

Je prends du chlorure d'argent, et je le mets avec du zinc ou avec du fer, et un peu d'acide hydrochlorique ; alors le zinc entre en dissolution : il prend peu à peu le chlore de l'argent, et il reste une masse poreuse d'argent. Le chlore,

SCD Lyon 1

qui était jusqu'au centre de la masse d'argent, sort par une action galvanique particulière. Si l'on veut faire l'opération en grand et promptement, on fait chauffer le mélange dans une bassine de fonte : le zinc s'empare du chlore; il suffit de laver l'argent poreux pour l'avoir pur.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Emploi du chlorure d'argent pour argenter sur cuivre et sur laiton. — Chlorure et sous-chlorure de platine. — Chlorures doubles de platine et de potassium, de platine et de sodium. — Hydrochlorate de platine et d'ammoniaque; son emploi pour préparer le platine. — Chlorure et sous-chlorure d'or. — Pourpre de Cassius. — Différence que cette couleur présente selon l'état des liqueurs où elle se forme. — Précipitation de l'oxide d'or par les alcalis. — Or fulminant. — Chlorures doubles d'or et de potassium, de sodium, etc. — Des chlorures doubles. — Des iodures. — Leurs caractères distinctifs. — Existence de l'iode dans quelques sels du commerce. — Iodure de potassium. — Sa préparation par l'iodure de fer ou de zinc est la plus avantageuse. — Impossibilité de décider si c'est à l'état d'iodure de potassium ou de sodium que l'iode existe dans l'eau de la mer. — Iodure de sodium. — Iodure de barium. — Iodure de zinc. — Iodures doubles. — Des sulfures. — Ils sont faciles à reconnaître. — Précipités que forment les sulfures dans les dissolutions métalliques. — Hydrosulfate d'ammoniaque.

Nous avons terminé la dernière séance par l'histoire du chlorure d'argent; il nous reste quelques mots à ajouter pour la rendre complète.

SCD Lyon 1

Nous avons parlé de la facile décomposition de ce sel par le zinc et par le fer. Cette réduction de l'argent est bien plus prompte lorsqu'on la fait dans un vase de fer ou de zinc, et quand on ajoute un peu d'acide hydrochlorique ou sulfurique. Ce que je vais ajouter ici est l'application de cette décomposition à *l'argenture sur métaux*, et principalement sur les instrumens de Physique.

Le composé dont on se sert est le chlorure d'argent : en l'appliquant seul sur le cuivre, et en le frottant avec un peu d'eau ou un peu de sel marin, qui est un meilleur *mordant*, l'argent passe à l'état métallique, et forme une couche extrêmement mince sur le métal.

Les ouvriers varient beaucoup leurs procédés, qui reviennent tous à l'application du chlorure d'argent.

Les uns forment ce sel avec le nitrate d'argent précipité par le sel marin et la *crême de tartre;* ils se servent de ce mélange pour frotter les pièces à argenter.

SCD Lyon 1

D'autres, qui emploient le chlorure d'argent, y ajoutent de la potasse ou du carbonate de potasse desséché et broyé, et du sel marin ou chlorure de sodium. La potasse rend la décomposition du chlorure d'argent plus facile encore : c'est elle qui s'empare du chlore dans cette circonstance.

Voilà ce que j'avais à dire pour indiquer le moyen d'argenter aisément le cuivre et le laiton.

Pour terminer l'histoire des chlorures, nous avons encore à parler de ceux de platine et d'or.

Le chlore se combine avec le platine dans deux proportions. Nous allons d'abord nous occuper du perchlorure de platine.

On obtient ce sel en mettant du platine divisé dans l'eau, dans laquelle on fait arriver du chlore.

On fait cette dissolution bien plus rapidement en traitant le platine par l'eau régale, ou par un mélange de 1 partie d'acide nitrique et de 2 parties d'acide hydrochlorique.

On obtient un sous-chlorure de platine con-

SCD Lyon 1

tenant 2 atomes de métal contre 1 atome de chlore, en prenant le perchlorure et en l'évaporant à siccité, et en poussant assez fortement la chaleur. Quand ce sel est desséché, il donne du chlore. On doit pousser jusqu'à 200° ou 230°, et jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. En allant plus loin, on décomposerait le sous-chlorure, et il y aurait du métal de revivifié.

Le sous-chlorure est insoluble dans l'eau. Les alcalis le décomposent; une haute température dégage le chlore, et il reste le métal.

Le perchlorure composé comme je viens de le dire est formé

d'un atome de platine égal à. . . . 6,0762
d'un atome de chlore égal à. . . . 4,4265

Le poids de l'atome de perchlorure de platine est égal à . . . . . 10,5027.

Le sous-chlorure contient 1 atome de chlore et 2 atomes de platine.

Le perchlorure du platine est un liquide d'un jaune orangé. Il est d'un brun noir quand il est concentré. Quand on l'évapore davantage, il

SCD Lyon 1

change encore de couleur : la couleur se fonce, devient d'un rouge brun, et enfin elle paraît d'un brun noir.

Ce sel est très soluble dans l'eau ; il est même soluble dans l'alcool, et en très grande quantité.

Le platine, comme nous l'avons déjà dit, est un corps qui a une très faible affinité pour l'oxigène, et qui est facilement réduit de ses combinaisons.

Ses oxides n'ont même pas beaucoup d'affinité pour les acides : il y a peu de sels de platine remarquables. Le perchlorure de platine se réduit avec une extrême facilité par un grand nombre de métaux et de substances combustibles. A une chaleur élevée, il se décompose pour passer d'abord à l'état de sous-chlorure, et ensuite à l'état métallique, comme nous l'avons dit.

Le perchlorure peut se combiner avec la plupart des autres chlorures, et former des composés particuliers auxquels nous donnerons la dénomination qui leur a été réservée jusqu'à présent de *chlorures doubles*.

SCD Lyon 1

Le perchlorure de platine peut se combiner avec les chlorures de potassium, de sodium, de barium, de strontium, de calcium, et avec tous les autres chlorures métalliques.

Le perchlorure mêlé au chlorure de potassium donne un sel qui a des propriétés caractéristiques. Ce sel double est formé de 2 atomes de chlore, 1 atome de platine, et 1 atome de potassium. C'est par ce sel anhydre que l'on obtient le poids atomistique du platine : on sait en effet, sur un poids déterminé de ce sel, quels sont les poids du chlore et du potassium; le reste est nécessairement le poids du platine. Ce sel double cristallise en petits octaèdres; il est un peu soluble dans l'eau et tout-à-fait insoluble dans l'alcool: de sorte que si l'on alcoolise l'eau où il est en dissolution, le sel de platine se sépare. A une haute température, ce sel double se décompose, et l'on a pour résidu du chlorure de potassium et du platine.

Le perchlorure de platine a aussi la propriété de se combiner avec le chlorure de sodium; mais

SCD Lyon 1

ici nous avons un sel double qui est soluble, ce qui offre une grande différence entre la soude et la potasse. En évaporant la dissolution de ce sel double, on obtient des cristaux mal formés qui contiennent 6 atomes d'eau. Du reste, ce sel double a une composition semblable à celle du précédent : il contient 2 atomes de chlore, 1 de platine, et 1 atome de sodium.

Le chlorure de platine est précipité par l'hydrochlorate d'ammoniaque ; le précipité est jaune et très abondant. C'est de ce précipité dont on se sert pour obtenir le platine métallique, parce qu'il est bien plus facile à décomposer par la chaleur que les autres sels doubles. L'ammoniaque est volatile, et, par la chaleur, il ne reste que le platine pur, ou plutôt ce que l'on nomme une *éponge de platine*. C'est cette éponge de platine qui donne le platine métallique, en comprimant les parties les unes sur les autres.

Le procédé métallurgique que l'on suit pour obtenir le platine est tout-à-fait chimique et de laboratoire : on dissout le métal natif dans l'eau

SCD Lyon 1

régale, et l'on précipite par l'hydrochlorate d'ammoniaque. Comme la mine de platine est impure, qu'elle contient d'autres métaux, tels que l'iridium, le palladium, le rhodium, on dissout la mine dans l'eau régale, on précipite par le sel ammoniac, on lave le précipité, on le chauffe pour obtenir l'éponge de platine, que l'on dissout une seconde fois dans l'eau régale; dissolution que l'on précipite de nouveau, comme précédemment. Pour agglomérer le platine, on met le précipité dans un four à porcelaine : l'ammoniaque se dégage très vite; la chaleur ramollit le platine sans le fondre, et avec le marteau on resserre les particules en une masse moins volumineuse que celle de l'éponge de platine. On forge alors le métal comme on ferait du fer.

La baryte, la chaux, la strontiane, forment des sels doubles avec le chlorure de platine; mais l'analyse n'en a pas été faite. Enfin, le chlorure de platine et le chlorure d'argent peuvent se combiner et se précipiter mutuellement.

SCD Lyon 1

L'or forme de même deux combinaisons avec le chlore.

On obtient le perchlorure par l'eau régale et en évaporant jusqu'à siccité.

On obtient le protochlorure, ou plutôt le sous-chlorure, en exposant le perchlorure à l'action de la chaleur à 200° ou 230°, à la chaleur de l'étain fondant. Ce sous-chlorure se présente sous forme d'une masse grise : l'eau le décompose. Quand l'action de l'eau est aidée par celle de la chaleur, il se fait partage; elle dissout le perchlorure et sépare le métal. Deux atomes d'or métallique se précipitent, et il reste en dissolution un atome de perchlorure d'or.

Le perchlorure contient 3 atomes de chlore contre 1 atome de métal; le protochlorure est $\frac{1}{3}$ sous-chlorure d'or, et tout-à-fait analogue au sous-chlorure de platine.

Le perchlorure d'or se présente avec une couleur jaune; on le désigne par le nom de dissolution d'or. Vous le voyez ici dissous dans l'eau, et il est d'un jaune pâle; quand il est avec plus

SCD Lyon 1

d'acide, la couleur pâlit davantage. Lorsqu'il est le plus neutre possible, il est d'un rouge foncé. Par la couleur de ce sel, on peut juger de sa neutralité.

Le perchlorure d'or à l'état neutre ne cristallise pas : pour qu'il cristallise, il faut qu'il y ait excès d'acide ; alors il donne des aiguilles très fines.

Si l'on veut l'avoir parfaitement neutre, il faut évaporer jusqu'à siccité. On en décompose bien une partie par la dessiccation ; mais on ne risque rien, parce qu'en le dissolvant dans l'eau on sépare le métal.

Le perchlorure est extrêmement soluble dans l'eau, dans l'alcool ; il est même soluble dans l'éther. Si l'on traite une dissolution aqueuse de perchlorure par l'éther, tout l'or passera dans l'éther et l'eau restera sans couleur ; ainsi il a plus d'affinité pour l'éther que pour l'eau.

Le chlorure d'or est certainement l'un des sels les plus faciles à réduire, car il se réduit tout seul par l'action de la lumière. Pour le conserver pur, il faut le garder dans l'obscurité. Exposé au so-

SCD Lyon 1

leil, on voit bientôt les parois du vase se couvrir d'or métallique.

La plupart des corps décomposent ce chlorure ; presque tous les métaux précipitent l'or. On produit le chlorure afin de précipiter l'or ou l'oxide qui est employé dans les arts. Un grand nombre de sels qui peuvent encore absorber de l'oxigène décomposent le chlorure. Les acides sulfureux, nitreux, précipitent l'or; mais il faut remarquer que, dans ces précipitations, l'eau est décomposée. Si je prends du chlorure d'or, si j'y mets du sulfate de fer au minimum d'oxidation, le fer absorbera de l'oxigène : c'est que l'eau se décompose, que son oxigène se porte sur le fer, et que son hydrogène se porte sur le chlore et forme de l'acide hydrochlorique qui se sépare. Le précipité est brun; mais si on le frotte, il a l'éclat de l'or.

Le chlorure d'or est précipité par le protochlorure d'étain ; le précipité est d'une belle couleur pourpre : on l'appelle *pourpre de Cassius*. Je reviendrai tout-à-l'heure sur ce précipité.

SCD Lyon 1

Le sulfate de protoxide de fer et le protochlorure d'étain sont les deux réactifs que l'on emploie pour décomposer le chlorure d'or.

Ce sel est décomposé aussi par les végétaux. C'est par l'action du chlorure d'or sur l'acide oxalique, que M. Berzelius s'est convaincu que ce dernier acide ne contenait pas d'hydrogène.

On traite le chlorure d'or par les alcalis pour obtenir l'oxide d'or. Cette précipitation est toujours incomplète; on n'obtient pas tout l'oxide qui était dans la dissolution : quelquefois on n'en a point du tout, ou bien le précipité se sépare avec des nuances différentes. Il peut y avoir deux cas dans cette opération : ou l'on a employé l'alcali en quantité suffisante, ou on l'a employé avec excès. Quand c'est l'or qui domine, le précipité est jaunâtre et devient plus abondant par la chaleur. En le lavant, on voit que c'est un chlorure hydraté; car en traitant ce précipité par la potasse, il se dégage de l'acide hydrochlorique.

Si l'on met un excès d'alcali, le précipité

SCD Lyon 1

sera gris; si on le fait chauffer, il aura une couleur gris foncé. Mais il reste toujours une quantité de chlorure d'or en dissolution, si bien que si l'on prend un chlorure de potassium, de sodium, ou de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et que l'on en mette en quantité convenable, il n'y aura plus de précipité, parce qu'il se fera des chlorures doubles.

Si vous prenez du chlorure d'or aussi neutre que possible et que vous le traitiez par la potasse, il y aura un précipité; mais il se formera aussi un sous-chlorure double. La même chose arrivera par l'ammoniaque. Voici l'analyse du chlorure double d'or et de potassium: il contient 2 atomes de chlorure d'or, 1 atome de chlorure de potassium et 2 atomes d'eau. On peut obtenir ce double chlorure bien cristallisé en prismes quadrangulaires.

On obtient des sels doubles à peu près semblables avec la soude, la chaux, la magnésie. C'est une classe de sels nombreux qui n'a pas été étudiée.

SCD Lyon 1

La baryte donne un précipité considérable dans le chlorure d'or. Quand on y verse de l'ammoniaque, on a un précipité qui, lavé et chauffé, détone avec force. Le précipité ne fulmine pas, tant qu'il est dans le liquide. Cette poudre fulminante n'est cependant pas aussi dangereuse que celle qui est faite avec l'argent et l'ammoniaque, et à laquelle on ne peut pas toucher.

Si, au lieu d'ammoniaque, on met dans le chlorure neutre de l'hydrochlorate d'ammoniaque, il n'y a pas formation de poudre fulminante.

Nous avons déjà parlé de ces poudres fulminantes; je ne m'y arrêterai pas. L'explosion de celle que donne l'or est causée par la décomposition instantanée de l'ammoniaque dont l'hydrogène s'unit à l'oxigène du métal et forme de l'eau en vapeur, et dont l'azote reprend l'état de fluide élastique. L'ébranlement qu'éprouve l'air par la dilatation subite des élémens de la poudre, produit la détonation.

J'ai déjà cité le précipité connu sous le nom

SCD Lyon 1

de *précipité pourpre de Cassius*. C'est une couleur employée dans la peinture sur porcelaine ; il y forme les roses ou les violets. Il résiste à un feu considérable. En versant dans du chlorure d'or du protochlorure d'étain, il se forme un précipité de nature extrêmement variable. Si l'on prend les deux dissolutions, celle d'or et celle d'étain, très concentrées, dans quelques proportions que vous les mêliez, vous aurez constamment de l'or métallique avec sa couleur ou avec une couleur noirâtre : c'est ce qu'a reconnu M. Oberkampf.

Maintenant, si vous mêlez les mêmes dissolutions étendues d'eau, vous n'aurez plus d'or métallique, vous aurez le précipité pourpre de Cassius ; mais vous n'aurez pas constamment la même nuance. Si l'on veut chercher à obtenir la plus belle nuance, il n'y a pas d'autre moyen que de préparer plusieurs verres, d'étendre la même quantité de chlorure de diverses quantités déterminées d'eau ; on voit quelles sont les dissolutions dont le mélange donne la plus belle

SCD Lyon 1

couleur, et l'on sait alors dans quelles proportions il faut opérer en grand.

Voilà une dissolution d'or ; nous y mêlons du chlorure d'étain ; nous avons un précipité noir. Il y a bien un peu de pourpre par transmission ; mais ce n'est pas là ce que nous cherchons. Nous étendons la dissolution d'or, et maintenant voilà le pourpre qui se manifeste. C'est ce précipité que Cassius a fait connaître depuis long-temps et qui est différent selon les proportions employées.

M. Oberkampf a fait des essais sur les dissolutions d'or et d'étain. Lorsque, dans le mélange, la dissolution d'or dominait, il obtenait des roses très beaux ; quand il faisait dominer l'étain, tous étaient violets, et d'autant plus violets que la quantité d'étain était plus considérable.

Les chimistes se sont occupés de ces couleurs.

Proust a trouvé qu'un beau précipité pourpre de Cassius était composé de 76 parties de peroxide d'étain et 24 parties d'or métallique. Il regarde l'or comme étant à l'état métallique dans ce com-

SCD Lyon 1

posé; cependant on n'en a pas la preuve complète.

M. Oberkampf a trouvé qu'un beau rose était composé de 20 $\frac{1}{2}$ parties de peroxide d'étain et de 79 $\frac{1}{2}$ parties d'or.

M. Berzelius a donné des nombres différens. Ainsi les précipités de Cassius ne se ressemblent pas.

Le temps ne nous permet pas de parler des chlorures doubles, combinaisons dont nous avons déjà signalé quelques-unes. Nous dirons généralement que les chlorures formés avec des métaux qui ont de la tendance à faire des acides plutôt que des bases, se combinent avec les chlorures formés avec des métaux qui sont au contraire disposés à faire des bases. Ainsi, le chlorure d'or jouant le rôle d'acide, peut se combiner avec divers chlorures et donner des composés dont les parties ou les chlorures sont en rapport simple. Ces chlorures doubles n'ont pas été analysés.

Il y a beaucoup d'autres métaux qui peuvent donner des chlorures doubles: l'étain est dans ce

SCD Lyon 1

cas. Le protochlorure d'étain peut se combiner comme acide avec les chlorures de potassium, de sodium, de barium, de calcium, remplissant les fonctions de bases. Les oxides de l'étain se rapprochent de la nature des acides, avec lesquels ils ont en général peu d'affinité. Le bismuth est un métal analogue, et forme des chlorures doubles. Le mercure a aussi des propriétés qui lui donnent l'apparence des acides. L'or, le platine, l'étain, le bismuth, le mercure peuvent former des chlorures doubles.

Nous passons aux combinaisons de l'acide hydriodique avec les bases. Nous ne nous occuperons pas de ce qui se passe dans ces combinaisons. Sont-elles des iodures ou des hydriodates? Nous n'en savons rien. La théorie exposée pour les chlorures s'applique ici avec une parfaite exactitude, et de même il n'y a d'exception que pour l'ammoniaque; sa combinaison avec l'acide hydriodique forme évidemment un hydriodate d'ammoniaque.

Voici les caractères de ces composés.

SCD Lyon 1

Toutes les fois que l'iode se sépare d'une dissolution, il paraît sous la forme de vapeurs violettes, avec une odeur analogue à celle du chlore. Si la température est élevée, la vapeur est très bien caractérisée. En versant sur un iodure pris à l'état sec ou liquide, de l'acide sulfurique ou nitrique, il se produit aussitôt une coloration très marquée, et des vapeurs blanches s'exhalent, semblables à celles de l'acide hydrochlorique. Quand on opère sur un iodure en dissolution, il n'y a pas dégagement de vapeurs, mais il y a coloration. Les vapeurs blanches qui se dégagent dans les autres cas sont de l'acide hydriodique.

Les acides sulfureux et hydrochlorique n'ont pas d'action sur les iodures; mais si l'on verse du chlore sur les iodures, il y a aussitôt un précipité abondant d'iode.

Les iodures ont la propriété de dissoudre une grande quantité d'iode et de se colorer par cette combinaison.

Quand on veut précipiter l'iode par le chlore, il ne faut pas verser de celui-ci en trop grande

SCD Lyon 1

quantité, parce qu'il dissout l'iode et forme un chlorure d'iode ; le précipité disparaîtrait.

Lorsqu'on verse du chlore dans un iodure, la dissolution se colore en rouge de plus en plus foncé ; en continuant à en verser, on finit par décomposer tout l'iodure : l'iode se précipite, et si l'on ajoute une plus grande quantité de chlore, il se combine avec l'iode, et la liqueur redevient transparente.

On peut constater la présence de l'iode de plusieurs autres manières.

On peut se servir de la dissolution d'argent ; on a un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans les acides, mais qui se distingue facilement du chlorure d'argent qui se dissout dans l'ammoniaque, tandis que ce précipité ne s'y dissout pas. Il est inutile de dire que ce précipité est de l'iodure d'argent.

Les iodures, avec le protonitrate de mercure, donnent un précipité d'un jaune vert, et par la dissolution de pernitrate de mercure nous avons un précipité d'un rouge orangé ; avec la

SCD Lyon 1

dissolution de plomb nous avons un précipité d'un très beau jaune.

Voilà sans doute des caractères suffisans pour distinguer l'iode. Cependant en voici encore un autre : c'est l'action que l'amidon exerce sur l'iode; elle forme avec l'iode un composé bleu très beau, qui quelquefois est noir. Voici un iodure, j'y mets de l'amidon en pâte, et je verse un acide qui dégage l'iode; vous voyez que l'amidon se colore en très beau bleu.

Il y a dans le commerce des sels qui contiennent de l'iode : tels sont ceux qui proviennent des soudes de varecs, que l'on retire de la combustion des plantes marines. Ces soudes contiennent beaucoup de sel marin, et pourraient même servir d'assaisonnement, malgré la présence de l'iode qui est un poison; car il y est en si petite quantité, qu'il ne peut causer aucun mal.

Il y a peut-être 0,001 d'iodure de sodium ou de potassium dans ces soudes; on peut cependant en reconnaître facilement la présence : il suffit de verser de l'acide sulfurique concentré

SCD Lyon 1

sur ce sel, la masse devient violette, et même on peut apercevoir des vapeurs d'iode. On réussit encore mieux en lavant ce sel avec une petite quantité d'eau ; l'eau enlève l'iodure de potassium ou de sodium. On ajoute à l'eau une goutte seulement de chlore ou de chlorure de chaux ; si l'on en mettait trop, l'iode serait dissous aussitôt qu'il deviendrait libre. Les iodures se décomposent, et si l'on a mis de la colle de farine avant la décomposition, la colle deviendra bleue.

Tous les iodures que nous avons à considérer sont formés d'un atome d'iode, dont le poids atomistique est de 15,3756. A ce poids, ajoutez le poids atomistique des corps simples que l'on combinera avec l'iode, et vous aurez celui de l'atome du composé.

Pour l'iodure de potassium, par exemple, vous aurez

Atome d'iode.....	15,3756
Atome de potassium.....	4,8992
Iodure de potassium.....	20,2748.

SCD Lyon 1

Avant que de passer aux iodures, nous avons un mot à dire sur l'hydriodate d'ammoniaque ; il résulte de la combinaison de volumes égaux de gaz ammoniac et de gaz acide hydriodique. On peut le distiller sans l'altérer ; mais dès qu'il a le contact de l'air il se décompose : il se forme de l'eau, et l'iode se sépare.

L'iodure de potassium se fait en combinant directement l'iode avec le potassium. On peut combiner l'iode avec la potasse ; il se fait de l'iodure de potassium et de l'iodate de potasse ; il faudrait ensuite séparer ces deux sels. Ce procédé ne vaut rien pour obtenir l'iodure de potassium.

Il y en a un autre ; il consiste à traiter par l'iode du fer ou du zinc. Ces deux métaux se combinent très bien avec l'iode, qui disparaît en un clin d'œil, et l'on a des iodures de fer ou de zinc que l'on décompose par le carbonate de potasse, ce qui produit de l'iodure de potassium très pur. Cet iodure cristallise bien en cubes comme le sel marin.

SCD Lyon 1

Cet iodure de potassium est très soluble dans l'eau : 100 parties à 18° en dissolvent 143 parties. Il est plus déliquescent que le sel marin. Il se fond très facilement à une chaleur bien au-dessous de celle du verre fondu, et peut être volatilisé.

Ce sel existe dans les eaux de la mer ; du moins si ce n'est pas ce sel, c'est de l'iodure de sodium. Ce qu'il y a de certain, c'est que dans les eaux de la mer existent l'iode, la soude et la potasse. L'iode est-il combiné avec la potasse ou avec la soude? C'est ce que l'on ne saurait affirmer.

Cette incertitude règne pour toutes les dissolutions complexes : avec du sulfate de chaux, par exemple, que l'on mette du chlorure de magnésium, du sulfate de potasse, du nitrate de potasse, quand ces sels sont en simple dissolution, vous ne pouvez pas dire que le sulfate de chaux est tout formé dedans, quoique vous l'y ayez mis; il ne faut voir dans la dissolution que des mélanges, parce que les sels peuvent être décomposés les uns par les autres. On ne doit pas considérer les sels comme ayant une existence isolée.

SCD Lyon 1

Si vous extrayez du nitrate de potasse, vous ne pouvez pas dire qu'il y avait du nitrate de potasse dans la dissolution, ou dans le corps qui vous l'a donné; car l'acide et la base pouvaient exister combinés d'une tout autre manière.

Il est cependant des circonstances où l'on ne peut pas se tromper. Si j'ai beaucoup de chlorure de sodium et une petite quantité de sulfate de chaux, je ne peux pas dire que tout le chlorure de sodium a été décomposé par le sulfate de chaux dans la dissolution. Ainsi elle contenait donc réellement du chlorure de sodium tout formé.

Mais quand ces sels sont mêlés dans des rapports atomiques, on ne peut pas dire que la dissolution contenait tels ou tels sels tout formés : on dit seulement que l'on sépare tels sels, quoiqu'on puisse supposer que d'autres sels existaient dans la dissolution.

Dans l'eau de la mer, il y a de l'iode, de la soude, de la potasse; on peut en extraire de l'iodure de potassium, sans pouvoir affirmer que

SCD Lyon 1

ce sel y existe, plutôt que l'iodure de sodium.

L'iodure de sodium cristallise en très beaux prismes. Il ne contient point d'eau de cristallisation ; il est soluble et déliquescent. Quand on l'expose à l'action de la chaleur, il se comporte comme l'iodure de potassium.

La baryte, la strontiane, la chaux forment aussi des iodures analogues. Je ferai remarquer une propriété que ces iodures présentent. Les iodures de potassium et de sodium sont inaltérables à la chaleur, même avec le contact de l'air ; ce qui veut dire que l'iode a plus d'affinité pour la potasse et la soude que n'en a l'oxigène ; mais si l'on chauffe l'iodure de barium à l'air, il donne des vapeurs, c'est-à-dire que l'iode se dégage et que la baryte se forme.

Les iodures de plomb et de bismuth se composent comme ceux de potassium et de sodium.

L'iodure de barium cristallise très bien. Si on le laisse dans l'eau, au bout d'un certain temps il sera décomposé ; le barium passera à l'état de carbonate de baryte, par sa combinaison avec

SCD Lyon 1

l'oxigène et l'acide carbonique. La même chose a lieu pour les iodures de calcium, de strontium, bases qui forment des sels insolubles avec l'acide carbonique.

L'iodure de magnésium, ou pour mieux dire la dissolution de la magnésie dans l'acide hydriodique, exposé à la chaleur, donne de la magnésie pour résidu.

Parmi les iodures métalliques, je citerai celui de zinc. Il suffit de mettre de l'iode au fond d'un vase, de la limaille de zinc par-dessus, et un peu d'eau, pour former ce sel. Le liquide devient d'abord extrêmement foncé; il y a production de chaleur: le liquide s'éclaircit ensuite assez promptement. Enfin, tout l'iode que l'on a mis en excès passe à l'état d'iodure de zinc.

On décompose cet iodure de zinc par le carbonate de potasse, et l'on a un précipité abondant de carbonate de zinc.

C'est par la combinaison de l'iode avec le zinc que l'on détermine le poids atomique de l'iode.

SCD Lyon 1

Cet iodure de zinc n'est pas cristallisable ; il est déliquescent. Quand on le chauffe, je veux dire quand on le distille, il cristallise comme le protochlorure d'antimoine.

Je ne parlerai pas des autres iodures : celui de fer est vert dans ses dissolutions.

L'iodure de plomb est d'un jaune orangé;

L'iodure de cuivre est d'un blanc gris;

Le periodure de mercure est rouge orangé;

L'iodure d'argent est blanc, etc.

Relativement aux iodures, je ferai la même remarque que relativement aux chlorures : il y a beaucoup d'iodures qui peuvent former des sels doubles; mais ce sont toujours des iodures de métaux ayant une tendance acide qui s'unissent avec des iodures dont les métaux ont une tendance alcaline. Ainsi les iodures de mercure, de platine, d'or, métaux qui présentent une tendance acide, peuvent former des doubles sels avec les autres iodures. M. Boulay fils a fait un travail sur cet objet.

Nous allons examiner une autre série de corps

SCD Lyon 1

que nous nommerons sulfures; mais nous nous arrêterons assez long-temps sur ces corps, en raison de leur importance et du grand nombre de leurs variétés. Cependant nous ne parlerons que des genres, et nous n'entrerons pas dans le détail des espèces.

Le soufre peut se combiner avec les corps simples et donner des sulfures; ces combinaisons se font facilement et directement. D'autres fois on prend de l'acide hydrosulfurique que l'on fait agir sur les bases. Il peut se former des hydrosulfates ou des sulfures, comme il peut se former des hydrochlorates ou des chlorures : la théorie est la même dans les deux cas. On n'est sûr de l'existence des sulfures que lorsqu'ils sont faits par la voie sèche.

Voici un tube qui contient de la baryte; on le chauffe avec quelques charbons; par cette extrémité on fait passer une source de gaz hydrogène sulfuré desséché par du chlorure de calcium qui lui enlève son eau; l'hydrogène s'emparera de l'oxigène de la base, et quand l'opération sera ter-

SCD Lyon 1

minée, il ne restera que du sulfure de barium.

Nous allons d'abord considérer ici les sulfures ou hydrosulfates simples, autrement, les monosulfures, c'est-à-dire, ceux qui sont composés d'un atome de soufre et d'un atome de métal; et les hydrosulfates, formés aussi d'un atome d'acide hydrosulfurique et d'un atome d'oxide.

Les sulfures s'obtiennent comme nous venons de le dire.

Les hydrosulfates sont obtenus d'une manière facile, en combinant un atome de base avec un atome d'acide hydrosulfurique. Les caractères des sulfures ne sont pas difficiles à constater.

Quand ce sont des sulfures ou des hydrosulfates solubles, il suffira de verser dessus un acide très faible, de l'acide carbonique même: il y aura dégagement de gaz acide hydrosulfurique, reconnaissable à son odeur particulière d'œufs pourris, à son inflammabilité. En le brûlant, il donne une belle flammme et l'odeur de l'acide sulfureux. Le liquide où le sel était en dissolution ne se trouble pas.

SCD Lyon 1

Les hydrosulfates ont pour caractère essentiel de donner par les acides un dégagement d'acide hydrosulfurique sans précipitation de soufre.

On peut décomposer les hydrosulfates en faisant passer dessus un courant d'acide carbonique, et réciproquement l'on peut décomposer les carbonates par un courant d'acide hydrosulfurique.

Les sulfures en dissolution donnent des précipités par les métaux : avec le plomb, nous aurons un précipité noir; avec l'argent, un précipité noir; avec l'arsenic, un précipité rouge orangé; avec le zinc, un précipité blanc; le manganèse donne un précipité d'un blanc sale. En un mot, les hydrosulfates sont des réactifs importans pour reconnaître les métaux par la couleur de précipité que l'on obtient.

Si les sulfures ne sont pas solubles, les acides ne peuvent pas servir pour donner des précipités; dans ce cas-là, il faut traiter par les alcalis qui s'emparent d'une portion de soufre. On jette le sulfure que l'on veut essayer dans un nitre fondu; il se change en sulfate de potasse, par exemple,

SCD Lyon 1

si l'on a employé le sulfure de potasse. On reconnaît ensuite la présence de l'acide sulfurique et du soufre, par conséquent, par la baryte qui donne un précipité de sulfate de baryte.

Parmi les diverses bases, nous n'en avons qu'une qui puisse donner incontestablement un hydrosulfate, c'est l'ammoniaque. On unit directement l'acide hydrosulfurique avec l'ammoniaque, et l'on a un sel qu'il faut nécessairement nommer hydrosulfate d'ammoniaque. La combinaison doit avoir lieu sans le contact de l'air. On dégage d'un côté de l'ammoniaque, de l'autre de l'acide hydrosulfurique; on fait arriver ces deux gaz secs par des tubes dans un même vase, et l'on obtient un sel qui cristallise sur les parois.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Moyen de distinguer les sulfures des hydrosulfates. — Hydrosulfate d'ammoniaque. — Sulfure de potassium ou hydrosulfate de potasse. — Bihydrosulfate de potasse. — Sulfure de barium. — De strontium. — De calcium. — Sulfure de magnesium. — Sulfures et hydrosulfates métalliques. — Ces sulfures préparés par la voie humide sont hydratés. — Proto et deutosulfure d'étain. — Sulfure d'antimoine. — De cobalt. — Hydrosulfates de sulfures ou bihydrosulfates. — Hydrosulfate de sulfure de potassium. — Différentes manières de le préparer. — Ses propriétés. — Peut servir à analyser l'air. — Hydrosulfate de sulfure de sodium. — De barium. — De strontium. — De calcium. — Le potassium forme sept sulfures. — Leur préparation. — Leurs propriétés.

Nous vous rappellerons les caractères que nous avons exposés relativement aux sulfures et aux hydrosulfates.

SCD Lyon 1

Quand les sulfures sont dissolubles dans l'eau, ils sont décomposés par les acides, et donnent lieu à un dégagement d'acide hydrosulfurique; mais, selon leur nature, il peut se produire ou non un dépôt de soufre. Quelle que soit leur nature, ils précipitent les substances métalliques; ils sont décomposés par le chlore, l'iode, le brome, parce que ces substances ont plus d'affinité pour les bases que le soufre. C'est d'après ces principales propriétés, c'est-à-dire par la puissance de leurs affinités, que ces substances ont été classées dans l'ordre suivant : chlore, brôme, iode, soufre.

Quand les sulfures sont insolubles, comme les sulfures métalliques, une manière de les reconnaître est de les traiter par l'acide nitrique faible, ou par l'eau régale affaiblie; le soufre est précipité. On pourrait traiter les sulfures par le nitre, puisque l'on obtiendrait un sulfate; mais ce moyen n'est pas aussi sûr; il empêcherait de reconnaître si, au lieu d'un sulfure, on n'avait pas un hydrosulfate, parce que, dans les deux cas, le résultat serait le même.

SCD Lyon 1

L'hydrosulfate d'ammoniaque n'a rien d'équivoque dans sa nature ; on l'obtient en faisant arriver dans un même vase, d'un côté de l'hydrogène sulfuré, et de l'autre du gaz ammoniac. Il faut former ce sel sans le contact de l'air, et, si on le volatilise, il faut de même le garantir du contact de l'air, parce que sans cela il se décompose et donne de l'eau ; l'hydrogène de l'acide hydrosulfurique se combine avec l'oxigène de l'air. Sans le contact de l'air, ce sel se conserve très bien ; il est soluble, et la dissolution ne lui fait point éprouver de changement. On le prépare dans les laboratoires en faisant arriver du gaz acide hydrosulfurique dans de l'ammoniaque liquide ; on l'emploie comme réactif. Il faut le garantir de l'action de l'air, qui fait passer cette dissolution à l'état d'hyposulfite d'ammoniaque.

Je passe aux combinaisons formées par les métaux avec l'hydrogène sulfuré, ce qui nous donne des hydrosulfates ou des sulfures ; l'incertitude est la même que pour les chlorures ou les hydrochlorates. Ainsi le sulfure de po-

SCD Lyon 1

tassium, dans l'eau, peut être un sulfure ou un hydrosulfate; à l'état sec, il n'y a point d'incertitude.

Les sulfures simples sont formés de 1 atome de soufre et de 1 atome de métal; ce sont les monosulfures. Les hydrosulfates simples sont aussi composés de 1 atome d'acide hydrosulfurique et de 1 atome d'oxide.

Les hydrosulfates se reconnaissent à ce caractère : lorsqu'on verse dessus un acide, il se dégage du gaz hydrogène sulfuré sans précipitation de soufre. En effet, si vous considérez ces composés comme formés d'un acide et d'une base, en versant un acide plus fort, la base se combine avec ce dernier, et l'acide hydrosulfurique, plus faible, doit se dégager.

Les sulfures alcalins sont employés comme réactifs. Voici comment on prépare le sulfure ou l'hydrosulfate de potasse : on prend du sulfate de potasse, et on le décompose, soit par l'hydrogène, soit par le charbon. Par l'hydrogène, il suffit de soumettre le sulfate de potasse à une température rouge obscur, et de

SCD Lyon 1

faire passer dessus le gaz qui agit bientôt ; tout l'oxigène de l'acide et de la base s'unit à l'hydrogène et forme de l'eau qui se dégage en abondance ; le sel change de nature et devient d'un rouge de cinabre quand il est refroidi.

On peut préparer le sulfure de potassium d'une autre manière : on enferme le sulfate de potasse dans un creuset brasqué, c'est-à-dire dans un creuset rempli de poussier de charbon, et l'on chauffe ; le charbon décompose le sulfate en enlevant l'oxigène de l'acide.

Voici du sulfure de barium qui a été préparé de cette manière ; c'est une masse blanche, cristalline, formée, d'atome à atome, de soufre et de barium.

On peut aussi préparer l'hydrosulfate de potasse par la voie humide. On sature une dissolution de potasse, d'acide hydrosulfurique, et l'on obtient ainsi un bihydrosulfate de potasse ; on ajoute ensuite une quantité de potasse égale à celle qui était dans la dissolution, et l'on a l'hydrosulfate de potasse simple.

Ces sulfures ou hydrosulfates simples, dont

SCD Lyon 1

nous venons de parler, ne nous arrêteront pas; nous signalerons leur existence, et cela suffit.

L'hydrosulfate de potasse ne cristallise pas; le bihydrosulfate cristallise.

On obtient avec le sodium des composés tout-à-fait analogues à ceux du potassium. En mettant du sulfate de soude dans un creuset brasqué, il se transforme en sulfure de sodium. Si, pour décomposer le sulfate de soude par le charbon, on n'employait qu'une température rouge ordinaire, on aurait un *polysulfure*.

Les monosulfures donnent des dissolutions incolores; mais cet état est très précaire, parce qu'ils s'altèrent par le contact de l'air.

Le sulfure de barium s'obtient aussi du sulfate mis dans un creuset brasqué. M. Berthier a fait une série d'expériences sur ces sels; ce sont les résultats de ses travaux que nous allons exposer.

Le sulfure de barium, obtenu dans un creuset brasqué, est une matière blanche. En versant dessus de l'acide hydrochlorique, il y a précipitation de soufre.

SCD Lyon 1

En traitant de la même manière le sulfate de strontiane, vous aurez un monosulfure qui peut absorber l'oxigène et repasser à l'état de sulfate. Ce sulfure est une matière blanche à grains cristallins; il se dissout dans l'eau. En opérant sur le sulfate de strontiane, à une température moins élevée, on obtient une substance dont les dissolutions sont colorées.

On produit aussi un monosulfure blanc avec le sulfate de chaux mis dans un creuset brasqué; mais le sulfate ne se fond pas, et le sulfure conserve la forme qu'avait le sulfate que l'on a employé. Ce monosulfure présente les mêmes caractères que les précédens.

Ainsi, avec ces cinq bases, voilà cinq monosulfures qui, mis dans l'eau, restent monosulfures ou deviennent hydrosulfates, et qui donnent des dissolutions incolores.

Il n'en est pas de même avec les métaux.

Ainsi le sulfate de zinc par exemple se décompose par le charbon, et donne du sulfure de zinc.

Tous les sulfates métalliques décomposés par le charbon donnent des sulfures, excepté les

SCD Lyon 1

cas où les métaux conservent de l'oxigène.

Avec le plomb, il se forme plusieurs sulfures.

Le charbon lui-même peut se combiner avec le soufre et former un sulfure de carbone. Ainsi, quand on décompose les sulfates métalliques, on obtient quelquefois du sulfure de carbone. Cela arrive avec l'antimoine.

Le sulfate de magnésie, qui se rapproche des sulfates alcalins, traité par le charbon, donne un monosulfure; cependant toute la magnésie ne passe pas à l'état de magnésium. En employant 1000 parties de sulfate de magnésie, il y en a 780 qui ne donnent pas de magnésium.

Les divers sulfures métalliques peuvent être faits d'une manière très simple, par plusieurs procédés. On peut combiner directement le métal avec le soufre. Le fer, le plomb, l'étain, et presque tous les métaux sans exception, se combinent par la voie sèche avec le soufre.

On peut aussi former les sulfures métalliques par double décomposition. Je suppose que nous prenions du sulfate de cuivre : si nous y versons de l'hydrosulfate de potasse simple, il y aura

SCD Lyon 1

échange de base et formation de sulfure. Le cuivre perd son oxigène.

En prenant des sulfates de fer, de zinc, et en versant dessus de l'hydrosulfate de potasse, on a des précipités, parce que les hydrosulfates ou les sulfures de ces métaux ne sont pas solubles.

On reconnaît que l'on a obtenu un hydrosulfate métallique quand, en versant un acide minéral dessus, il y a dégagement d'acide hydrosulfurique; on reconnaît que c'est un sulfure lorsque, dans le même cas, l'acide minéral n'attaque pas la substance. Si c'était un sulfure alcalin, il pourrait y avoir dépôt de soufre. C'est une règle générale.

Je le répète : on fait facilement les sulfures métalliques, soit directement par la voie sèche, soit en versant dans les dissolutions métalliques un hydrosulfate alcalin. Dans ce dernier cas, on aura constamment un précipité; mais ce précipité pourra être de nature différente : ce sera un sulfure ou un hydrosulfate. Ce sera un sulfure quand il ne poura pas se dissoudre dans un excès d'acide minéral. Lorsqu'il pourra se dissoudre,

SCD Lyon 1

il y aura équivoque, parce que l'acide hydrosulfurique qui se dégage pourra avoir été formé par la décomposition de l'eau.

Les sulfures obtenus par la voie humide peuvent être considérés comme des hydrosulfates : c'est du moins une opinion que l'on peut soutenir.

Quand on prend ces sulfures, ou précipités obtenus par les hydrosulfates alcalins versés dans les dissolutions métalliques, et qu'on les dessèche à la température ordinaire de l'air, vous finissez par avoir une matière pulvérulente qui paraît sèche; mais si vous la chauffez jusqu'à 50, 100, 150, 200, 300, et même 400 degrés, elle donnera de l'eau à toutes ces températures. Puisqu'il se dégage de l'eau, il faut ou que cette eau existât avec les sels, et alors ce sont des hydrates, ou qu'elle soit formée par l'hydrogène de l'acide avec l'oxigène de l'oxide. Le sulfure de fer ne perd pas toute son eau en le faisant chauffer. Les sulfures obtenus par précipitation peuvent donc être distingués en sulfures hydratés et en hydrosulfates.

SCD Lyon 1

Les métaux donnent des précipités diversement colorés.

Le manganèse et le zinc donnent des précipités blancs.

Le fer donne un précipité noir.

Il faut remarquer que quand un métal est susceptible de donner divers degrés d'oxidation, on peut avoir un sulfure pour chacun de ces degrés, ou un sulfure proportionnel au degré de l'oxidation : l'oxigène décompose une quantité d'hydrogène sulfuré correspondante à sa quantité propre. L'étain donne deux sulfures : le protosulfure, d'une couleur chocolat foncée, et le deutosulfure d'une couleur jaune ; c'est l'or musif ou le persulfure d'étain. L'or musif fait par la voie sèche est plus beau ; il sert en peinture pour bronzer.

La dissolution d'arsenic donne un précipité qui est d'un beau jaune ; c'est l'*orpiment*. On le prépare en grande quantité, parce qu'il est employé dans les arts. On le fixe sur les étoffes.

L'antimoine donne un précipité de couleur orangée.

SCD Lyon 1

Le cobalt, un précipité noir. Il en est de même du bismuth, du cuivre, du plomb, du mercure, de l'argent, du platine et de l'or.

Ainsi, voilà un grand nombre de corps qui donnent des précipités noirs; si quelques-uns en donnent de blancs, de jaunes et de rouges, c'est un moyen pour reconnaître ces substances qu'il faut ajouter à ceux que l'on a déjà.

Nous allons examiner d'autres combinaisons du soufre avec les métaux, et dans lesquelles l'hydrogène va jouer un grand rôle; je veux parler des *hydrosulfates de sulfures*, ou des *bihydrosulfates*. Voici ce que l'expérience nous apprend de positif sur ces combinaisons, et comment elle nous éclaire sur ce qui se passe dans l'union de l'acide hydrosulfurique avec les bases. Je prends de l'acide hydrosulfurique mesuré, et une certaine quantité de potassium; je fais passer le potassium dans le gaz acide hydrosulfurique; je fais chauffer le gaz; le potassium va s'enflammer, et il y aura absorption d'une portion de l'acide, et en même temps décomposition de l'autre. Le gaz hydrogène de cette portion d'a-

SCD Lyon 1

cide décomposé sera mis à nu; son soufre sera absorbé; en d'autres termes, la moitié du gaz acide hydrosulfurique se sera décomposé pour produire du sulfure de potassium, qui, jouant alors le rôle de base, se sera uni avec la moitié de l'acide hydrosulfurique pour donner un hydrosulfate de sulfure de potassium. Je supposè que nous ayons pris 100 parties de gaz acide hydrosulfurique, et que nous l'ayons introduit sous cette cloche; nous introduisons ensuite une quantité connue de potassium. Sur les 100 parties, 50 seront décomposées entièrement; le soufre s'unira au potassium, et l'hydrogène sera mis à nu; enfin, le sulfure de potassium que l'on aura se combinera comme une base avec les 50 autres parties d'acide hydrosulfurique. Le sel résultant de cette double combinaison sera formé, ainsi que l'apprend l'analyse, de 1 atome de potassium, 1 atome de soufre et 1 atome d'acide hydrosulfurique, dans lequel il y a 1 atome de soufre et 1 atome d'hydrogène. Ce composé est ce que l'on appelle un *hydrosulfate de sulfure de potassium*. Sa formation justifie son nom.

SCD Lyon 1

Ce sel étant mis dans l'eau sera toujours un hydrosulfate sulfuré de potassium, ou, si l'on suppose que l'eau soit décomposée, il y aura formation d'un bihydrosulfate de potasse, l'hydrogène de l'eau se combinant avec le soufre pour faire de l'acide hydrosulfurique, et son oxigène avec le potassium. En effet, l'hydrosulfate de sulfure de potassium est formé d'un atome de gaz acide hydrosulfurique, et d'un atome de sulfure de potassium, en regardant le sulfure de potassium comme analogue à une base; si l'on jette ce sel dans l'eau, et que l'on ne suppose aucune décomposition, il y aura toujours la même chose; si, au contraire, nous admettons la décomposition d'une portion d'eau, il y aura avec l'hydrogène de l'eau et l'atome de soufre du sel, un atome d'acide hydrosulfurique de formé, et puisqu'il en existait déjà un atome, on aura deux atomes d'acide hydrosulfurique contre un atome de potassium passé à l'état de potasse, c'est-à-dire que l'on aura un bihydrosulfate de potasse.

A présent que nous savons quelle est la nature

SCD Lyon 1

de ce composé, nous dirons qu'on peut le former de bien des manières.

Si l'on met du carbonate de potasse dans un tube, et si l'on fait passer sur ce carbonate chauffé au rouge du gaz acide hydrosulfurique, il se forme un bihydrosulfate de potasse.

On forme ce sel par la voie humide, en faisant passer dans une dissolution de potasse pure un grand courant de gaz hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. C'est un produit que l'on obtient tous les jours dans les laboratoires, et qui y est connu sous le nom de *bihydrosulfate de potasse*.

Ce sel a quelques propriétés remarquables; on peut l'obtenir cristallisé..... Mais j'oubliais de donner les caractères génériques des hydrosulfates de sulfure.

Ces caractères sont les mêmes, quant à la présence de l'acide hydrosulfurique, que les hydrosulfates simples; mais en les décomposant par un acide, il est évident qu'ils doivent donner une quantité d'hydrogène sulfuré double de celle que donnent les hydrosulfates simples. Les dissolutions de ces sels sont limpides et sans cou-

SCD Lyon 1

leur ; les acides en dégagent 2 atomes d'acide hydrochlorique, et ne donnent lieu à aucun précipité.

Quand on les verse dans les dissolutions métalliques, par exemple, dans une dissolution de cuivre, de fer, de manganèse, ces sels ne donnent naissance qu'à des sulfures métalliques simples, parce qu'il y a dégagement de l'acide hydrosulfurique.

Citons maintenant quelques-unes des propriétés de ces corps. L'hydrosulfate de sulfure de potassium peut cristalliser; ses cristaux sont des prismes quadrangulaires terminés par des pyramides à quatre faces, ou des prismes hexaèdres terminés par des pyramides hexaèdres. Sa saveur est alcaline, et en même temps âcre et amère; il tache la peau en brun ; il est soluble dans l'eau, et il faut l'amener à la consistance sirupeuse pour le faire cristalliser. Il se dissout dans l'alcool; il est déliquescent; exposé à l'air, il devient jaune et rouge, et il se forme entre ses élémens un autre ordre de combinaisons. Il absorbe l'oxigène si rapidement, que l'on se sert

SCD Lyon 1

de ce sel pour analyser l'air. Il suffit de mettre l'air en contact avec l'hydrosulfate de sulfure de potassium, pour qu'en 24 heures l'oxigène soit absorbé; mais ce moyen analytique n'est pas sans inconvénient; le sel tache les mains de celui qui opère, et absorbe une petite quantité de gaz azote. On a d'autres procédés pour analyser l'air.

Le sodium forme exactement à sec, avec le gaz acide hydrosulfurique en excès, un composé analogue à l'hydrosulfate de sulfure de potassium, ou au bi-hydrosulfate. Ce sel, comme le précédent, passe à l'état d'hydrosulfate simple, en ajoutant une quantité de base égale à celle qu'il contient déjà.

Les hydrosulfates de sulfure de potassium et de sodium sont les seuls du genre que l'on puisse faire à sec.

Ceux de barium, de strontium, de calcium, se font en traitant ces bases dans l'acide hydrosulfurique. La chaleur décompose les hydrosulfates de sulfures de barium, de strontium, de calcium, et les ramène à l'état d'hydrosul-

SCD Lyon 1

fates simples. Il en est de même de l'hydrosulfate de sulfure de magnésium.

La chaleur ne décompose pas ceux de potassium et de sodium. Leurs dissolutions évaporées jusqu'à siccité, ils ne changent pas de nature; aussi doit-on considérer ces deux sels comme étant véritablement des hydrosulfates de sulfures.

Les autres métaux n'ont pas la propriété de former des bi-hydrosulfates.

Je vais maintenant considérer les combinaisons dans lesquelles il peut y avoir plusieurs atomes de soufre, mais en me bornant à des généralités et en portant votre attention sur les sels à base de potassium, les autres n'ayant pas été étudiés en détail.

M. Berzelius, qui s'est occupé de rechercher la nature des combinaisons que le potassium peut faire avec le soufre, en a admis sept, dont plusieurs sont parfaitement déterminées. Nous avons pour premier degré le monosulfure, et pour terme extrême un sulfure formé de 1 atome de métal et de 5 atomes de soufre; c'est celui que

SCD Lyon 1

l'on forme le plus ordinairement dans les laboratoires. Il suffit de mettre du carbonate de potasse avec du soufre en excès, et de faire chauffer à une chaleur modérée. Ce sulfure, qui contient 5 atomes de soufre, se dissout dans l'eau.

La troisième combinaison est incontestable; c'est celle que l'on forme lorsque l'on fond du carbonate de potasse en excès avec du soufre à une bonne chaleur rouge : dans ce cas-là, comme il y a excès de carbonate de potasse, et que l'acide carbonique pour s'en aller exige l'action d'une certaine force, il en résulte qu'on ne peut pas former le sulfure à 5 atomes; on obtient seulement alors un sulfure à 2 atomes de soufre, un *bi-sulfure*.

Quand on forme un sulfure quelconque au moyen de la potasse, on obtient toujours avec le sulfure une certaine quantité de sulfate de potasse ou d'hyposulfite de potasse, et voici comment : dans le sulfate de potasse, il y a 4 atomes d'oxigène, 3 pour l'acide sulfurique et 1 pour la potasse. Par conséquent, si nous prenons 4 atomes de potasse pour les convertir en sulfure, ils don-

SCD Lyon 1

neront naissance à 1 atome de sulfate de potasse, et il se produira 3 atomes de sulfure de potassium.

En effet, 4 atomes de potasse renferment 4 atomes d'oxigène et 4 atomes de potassium.

Or, 3 atomes de potasse donnant 3 atomes d'oxigène à 1 atome de soufre, forment 1 atome d'acide sulfurique.

Et cet atome d'acide sulfurique s'unissant à l'atome de potasse non décomposé, donne 1 atome de sulfate de potasse.

Les 3 atomes de potassium s'unissent au soufre.

Le sulfate de potasse est un produit que l'on obtient constamment quand la température est rouge, parce qu'alors il ne peut pas se former d'hyposulfate ou d'hyposulfite ; une température aussi élevée les décomposerait. Mais si, au lieu d'opérer à une chaleur rouge, on opère à une température de 200 à 300°, l'hyposulfite peut se soutenir et se formera.

Calculant aussi l'oxigène nécessaire pour faire 1 atome d'acide hyposulfureux et ceux que peu-

SCD Lyon 1

vent donner 3 atomes de potasse que l'on emploierait, vous verrez qu'alors vous obtiendrez 1 atome d'hyposulfite de potasse et 2 atomes de sulfure de potassium.

Après avoir exposé ces faits et examiné ce qui les cause, je poursuis les diverses combinaisons du soufre avec le potassium. 1°. Nous avons d'abord le monosulfure, ou la combinaison d'atome à atome. 2°. Nous avons ensuite le bi-sulfure de potassium, ou la combinaison de 2 atomes de soufre et de 1 de potassium. 3°. En fondant le soufre avec la potasse à une chaleur obscure, celle-ci peut conserver 3 atomes de soufre. 4°. A une chaleur rouge, il se produit un sulfure à 3 atomes et demi de soufre. 5°. On en obtient un à 4 atomes de soufre, en faisant passer du sulfure de carbone sur du sulfure de potasse. 6°. En chauffant le même sulfure avec une autre quantité de soufre, on a un sulfure à 4 atomes et demi. 7°. Le sulfure extrême est, comme nous l'avons dit, de 5 atomes de soufre. Ainsi, voilà les sept combinaisons du soufre avec la potasse.

SCD Lyon 1

La sixième, ou celle à 4 atomes et demi, est douteuse.

Vous voyez que ces sulfures sont très variés; il serait peut-être possible qu'il y en eût davantage. Mais pour les explications des faits qui peuvent se présenter dans un cours de Chimie, il est bon de connaître l'existence des sulfures à 2 et à 5 atomes de soufre, parce qu'ils peuvent se présenter fréquemment.

La soude formerait sans doute des sulfures analogues; mais nous ne pouvons pas dire si leurs élémens seraient dans les mêmes rapports.

Nous n'en dirons pas davantage par rapport aux autres sulfures alcalins.

Voyons maintenant ce qui se passe, en mettant dans l'eau les sulfures dont l'existence est bien prouvée.

Prenons le sulfure à 5 atomes de soufre et à 1 de potassium, et supposons qu'en le mettant dans l'eau il en décompose une portion. Quel sera le résultat de cette décomposition? Puisqu'il n'y a que 1 atome de métal, il ne peut y avoir que 1 atome d'eau de décomposé, laquelle donne par

SCD Lyon 1

conséquent 1 atome d'oxigène pour former 1 atome de potasse, et 1 atome d'hydrogène, pour former 1 atome d'hydrogène sulfuré avec 1 atome de soufre; et il reste dans la combinaison 4 atomes de soufre.

Si nous avions pris le sulfure de potassium à 2 atomes de soufre, on trouverait facilement qu'il devra se former 1 atome de potasse, 1 atome d'hydrogène sulfuré, et que tout cela sera mis ensemble avec 1 atome de soufre.

Ces sulfures sont faciles à reconnaître.

En dissolution dans l'eau, ils lui donnent une couleur d'un jaune rouge ou d'un jaune verdâtre; en général, leur dissolution sera toujours colorée. Les hydrosulfates et les bi-hydrosulfates donnent des dissolutions incolores.

Quand on les décompose par les acides, ils ne donnent qu'un atome d'hydrogène sulfuré : le reste du soufre se précipite.

Les sulfures de barium, de strontium, peuvent s'obtenir en faisant fondre ces bases avec du soufre. Les sulfures que l'on obtient peuvent cristalliser.

SCD Lyon 1

La théorie des sulfures n'offre pas de grandes difficultés; elle est extrêmement utile; et l'on peut dire, quand on la possède, que l'on connaît une des branches importantes de la Chimie.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 13.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Fin de l'histoire des sulfures, hydrosulfates, et hydrosulfates de sulfures. — Action du soufre sur les hydrosulfates. — Hydrosulfate d'ammoniaque sulfuré, ou *liqueur fumante de Boyle*. — Sa volatilité est due à l'ammoniaque en excès qu'il renferme. — Décomposition des sulfates alcalins par le charbon. — Différence des produits suivant la température. — Quelques faits relatifs au pyrophore. — C'est un sulfure à plusieurs atomes de soufre. — Sa grande division le rend très combustible. — Le magnésie peut donner un résultat semblable en divisant le sulfure. — Le noir de fumée en grande quantité agit de même. — Le sulfate de soude donne aussi un excellent pyrophore. — Action de l'air sur les sulfures. — Formation des hyposulfites. — Le produit peut se former en ajoutant de l'oxide de manganèse au sulfure. — *Kermès*. — Sa nature est encore problématique. — Le précipité formé par l'hydrogène sulfuré dans l'émétique est un véritable sulfure hydraté, qui donne encore de l'eau à 250°. — Différence de nature du kermès lavé à froid et à chaud. — Manière dont les lavages agis-

SCD Lyon 1

sent sur le corps que l'on traite. — Le kermès retient un peu d'alcali. — *Soufre doré* d'antimoine. — Des chromates. — Ils sont tous colorés. — Manière de reconnaître la présence du chrôme dans un minéral. — Action de l'acide hydrochlorique sur les chromates. — L'alcool la favorise. — Chromate et bichromate de potasse. — Chromate de baryte. — Chromate de plomb. — Chromate basique. — Chromate de mercure. — Il sert à obtenir l'oxide de chrôme.

Dans la dernière séance, nous avons commencé à examiner les combinaisons que le soufre forme avec les corps simples, et nous avons traité particulièrement des combinaisons du soufre avec le potassium. Vous vous rappelez que l'on obtient le monosulfure en traitant le sulfate de potasse par l'hydrogène, à une température rouge ; que l'on obtient de même les autres monosulfures, et que tous ces sulfures sont composés d'un atome de métal et d'un atome de soufre.

Les monosulfures étant traités par des acides oxigénés, se convertissent en sulfates.

Quand on les met dans l'eau, ils entrent en dissolution sans la décomposer, ou ils la décomposent, et, dans ce dernier cas, ils devien-

SCD Lyon 1

nent des hydrosulfates. Même chose arrive pour les sulfures de barium, de strontium et de calcium. Par analogie, on peut conclure qu'il en est ainsi des monosulfures que l'on peut faire avec les métaux.

Nous avons ensuite vu que, lorsqu'on faisait passer dans une dissolution de potasse ou de soude de l'acide hydrosulfurique jusqu'à saturation, on formait ce que l'on a nommé autrefois *bi-hydrosulfate*, mais que, par des notions plus précises sur la formation de cette substance, acquises depuis, on a trouvé être un hydrosulfate de sulfure de potassium ou de sodium. En effet, si l'on prend de la potasse, si on la chauffe dans le gaz hydrogène sulfuré, en examinant le produit, on trouve qu'il s'est formé 1 atome de potassium; qu'un atome d'acide hydrosulfurique a été décomposé, et qu'il y a production de 1 atome de sulfure de potassium; et qu'un atome d'acide hydrosulfurique a été absorbé; que, par conséquent, l'on a de l'hydrosulfate de sulfure de potassium.

SCD Lyon 1

Cet hydrosulfate de sulfure dissous dans l'eau, reste sans altération, ou décompose l'eau. Dans cette hypothèse, il ne peut décomposer qu'un atome d'eau, parce qu'il n'y a qu'un atome de potassium; l'atome de sulfure de potassium passe à l'état d'hydrosulfate de potasse, et par l'atome d'acide hydrosulfurique déjà existant, on a un bi-hydrosulfate de potasse.

En exposant à l'action de la chaleur les bi-hydrosulfates de potasse et de soude, il est évident que vous ne pourrez pas les décomposer, même à la température de l'ébullition; mais il n'en sera pas de même des autres bi-hydrosulfates, comme ceux de baryte, de strontiane et de chaux, bases peu ou point solubles; alors il se dégage un atome d'acide hydrosulfurique.

Nous avons examiné dans quels rapports le soufre peut se combiner avec la potasse, et nous avons vu, d'après M. Berzelius, qu'une partie de potassium pouvait s'unir à 1, 2, 3, 3 $\frac{1}{2}$, 4, 4 $\frac{1}{2}$ et 5 parties de soufre.

En mettant ces polysulfures dans l'eau, il est

SCD Lyon 1

facile de prévoir ce qui s'y passera. Dans tous les cas, il ne peut y avoir qu'un atome d'eau de décomposé, puisqu'il n'y a qu'un atome de métal; ainsi il se forme un atome d'hydrosulfate de potasse par la combinaison de l'hydrogène de l'eau avec un atome de soufre, et de son oxigène avec le potassium. Cet hydrosulfate s'unit à tous les autres atomes de soufre.

C'est là que nous en étions resté; nous allons continuer l'examen de quelques phénomènes qui se rapportent à cette théorie.

Les divers sulfures étant dissous dans l'eau, lorsqu'on les met en contact avec du soufre, donnent des produits dont la nature n'est pas bien déterminée. Nous n'avons rien de particulier à dire sur chacun d'eux, parce qu'on ne peut pas s'assurer qu'ils soient formés avec des proportions bien définies de soufre.

Si l'on prend du soufre et un hydrosulfate, le composé se forme avec des proportions variables suivant l'époque à laquelle on arrête l'opération.

Si l'on prend un simple sulfure, qu'on le

SCD Lyon 1

mette dans l'eau et qu'on y ajoute du soufre, il ne se dégage pas d'acide hydrosulfurique ; le soufre entre en dissolution et produit un sulfure à 5 atomes de soufre.

Mais si l'on prend un bi-hydrosulfate, en y ajoutant du soufre, il se passe quelque chose de plus : le soufre, en entrant en dissolution, peut chasser les atomes d'acide hydrosulfurique ; de sorte qu'en raisonnant dans l'hypothèse où l'eau n'est pas décomposée, vous n'obtiendrez que des sulfures et point de combinaisons où entre l'acide hydrosulfurique. Ainsi, toutes les fois que vous prendrez un bi-hydrosulfate, et que vous le ferez chauffer avec du soufre, il y aura dégagement d'acide hydrosulfurique, et vous ramènerez la combinaison à l'état de sulfure simple.

Si l'on prend un hydrosulfate dont la dissolution soit saturée, et que l'on mette du soufre dedans, il se produit, par le dégagement de l'acide hydrosulfurique, une effervescence rapide et semblable à celle que présente l'acide carbonique qui se dégage d'un carbonate ; ce qui

SCD Lyon 1

reste dans la dissolution n'est qu'un sulfure à plusieurs atomes de soufre.

Parmi ces sulfures, il en est un connu depuis long-temps; c'est celui que l'on nomme *liqueur fumante de Boyle*, qui est un hydrosulfate d'ammoniaque à plusieurs atomes de soufre. Ce n'est pas en combinant directement le soufre avec l'ammoniaque qu'on le forme; il faut prendre une voie détournée : on mêle parties égales de sel ammoniac et de chaux en poudre avec une demi-partie de soufre, et l'on distille. Il passe d'abord un liquide légèrement coloré en jaune; les liquides qui passeront ensuite prendront des couleurs successivement plus foncées. Si l'on fractionnait le produit en diverses parties, on obtiendrait plusieurs liquides.

La totalité de ce liquide ne forme pas un ensemble bien homogène. Voilà ce produit : c'est un liquide brun; on lui a donné l'épithète de *liqueur fumante de Boyle*, parce que, exposé au contact de l'air, il donne des fumées blanches, et que c'est Boyle qui l'a découvert. Son odeur

SCD Lyon 1

est très fétide et rappelle celle des œufs pourris, quoique l'odeur d'ammoniaque s'y mêle. Ce sulfure n'est pas parfaitement connu dans sa nature; si l'on prend la partie qui passe la première, elle est très fumante; celle qui vient après ne l'est pas. M. Berzelius a bien reconnu que cette différence venait d'un excès d'ammoniaque qui était dans la première partie, et que les dernières portions en contenaient beaucoup moins. Il parvint facilement à rendre fumantes ces dernières portions en y ajoutant de l'ammoniaque concentrée; ainsi la différence de volatilité dans les produits est due uniquement à la plus grande proportion de l'ammoniaque.

Si l'on met dans cette dissolution un acide, il se fait aussitôt un dépôt abondant de soufre, comme cela a lieu avec tous les sulfures à plusieurs atomes de soufre. De plus, vous vous rappelez que les sulfures à plusieurs atomes sont tous plus ou moins colorés; c'est là un de leurs caractères; et, comme nous avons ici une dissolution très colorée, nous sommes sûrs qu'il y

SCD Lyon 1

a plusieurs atomes de soufre. Il est facile de s'en assurer par les acides. La liqueur fumante de Boyle est donc un hydrosulfate de sulfure d'ammoniaque, puisque les acides dégagent de l'acide hydrosulfurique et donnent un précipité de soufre. Combien y a-t-il de soufre? c'est ce qui n'a pas été déterminé.

Le dégagement d'acide hydrosulfurique donne lieu ici à une réflexion. L'ammoniaque n'est pas un corps simple : M. Berzelius suppose que dans l'azote, il y a une substance simple particulière qu'il nomme *ammonium*, et l'on sait que de l'ammoniaque on sépare de l'hydrogène et de l'azote. Quoi qu'il en soit, comme l'ammoniaque est une base qui ne prend pas d'oxigène, nous ne pouvons pas faire intervenir la décomposition de l'eau dans la liqueur fumante de Boyle; dès lors, s'il y a dégagement de gaz acide hydrosulfurique, c'est qu'il existait auparavant; ainsi cette liqueur est bien, comme nous l'avons désignée, un composé d'acide hydrosulfurique, de soufre et d'ammoniaque.

SCD Lyon 1

Malgré la quantité considérable de soufre qu'elle contient, elle peut en contenir davantage et former un liquide épais.

Cette combinaison étant volatile, répand une odeur des plus infectes que l'on puisse imaginer; sa vapeur gâte tout en raison du soufre qu'elle porte.

Maintenant, il est facile d'expliquer les fumées qu'elle donne. L'hydrogène sulfuré tend toujours, dans les sulfures, à se brûler et à former un hyposulfite. Or, les vapeurs de la liqueur contenant de l'hydrogène sulfuré sont extrêmement combustibles; et comme le phénomène se passe dans l'air, il y a formation d'acide hyposulfureux qui s'unit aux vapeurs d'ammoniaque, ce qui donne un hyposulfite, qui, n'étant pas soluble dans l'atmosphère, produit des fumées.

A mesure que la fumée se dégage, c'est-à-dire à mesure que l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque se volatilisent, le soufre se dépose sur les parois du vase qui contient la liqueur.

SCD Lyon 1

On pourrait se servir de cette liqueur pour analyser l'air, puisqu'elle absorbe vivement l'oxigène.

Nous avons vu comment on formait les sulfures. Il nous reste à examiner ce qui arrive lorsque l'on décompose les sulfates par le moyen du charbon.

Le charbon réduit tous les sulfates à l'état de sulfures ou de sous-sulfures. Les sulfates alcalins ne perdent pas de soufre et passent à l'état de sulfures; les sulfates métalliques deviennent des sous-sulfures, parce qu'une portion de soufre s'unit au charbon.

Nous avons déjà dit que lorsqu'on décompose du sulfate de potasse par le charbon à une température blanche des plus élevées, on n'obtenait jamais qu'un simple sulfure, un monosulfure. Maintenant, je dis que si vous faites la même décomposition à une chaleur rouge, au lieu de monosulfure, vous aurez un polysulfure, et une portion de la base restera combinée avec l'oxigène : vous aurez enfin un mélange d'oxide de

SCD Lyon 1

la base, avec un sulfure de potassium à 2 atomes de soufre.

Je n'ai qu'à prendre un sulfate quelconque, un sulfate de baryte, par exemple. Si je le mêle avec le charbon et l'expose à la chaleur rouge, en dissolvant le produit dans l'eau, voici quel il est : une liqueur colorée en jaune, qui m'annonce par conséquent un sulfure à plus d'un atome de soufre. En y versant un acide, il y a effectivement dépôt de soufre, ce qui n'a pas lieu pour les monosulfures. Cette précipitation du soufre montre qu'une proportion de baryte était unie à ce soufre, car nous ne concevons pas du barium dans l'eau sans être combiné avec quelque corps. On peut rendre sensible le partage du soufre entre la base désoxigénée et celle qui ne l'a pas été, en prenant du sulfate de strontiane décomposé par le charbon et en faisant cristalliser la dissolution ; on obtient de la strontiane pure, et le soufre qui était combiné avec elle a passé dans le liquide jaune.

Je me résume. Lorsqu'on décompose les sulfates par le charbon à une température d'un rouge

SCD Lyon 1

qui n'est pas poussé au blanc, on n'obtiendra jamais une décomposition complète de la base; on aura un sulfure à plusieurs atomes de soufre, formé avec la portion de la base désoxigénée, et ce sulfure sera uni à la portion de la base non décomposée; mais si la température est très élevée, la base elle-même perd son oxigène, et l'on a un monosulfure.

A l'occasion de cette théorie, je vous rappellerai quelques faits relatifs au pyrophore.

Plusieurs chimistes ont considéré le pyrophore comme une substance dans laquelle le potassium jouait un rôle principal; il est facile de démontrer que cela n'est pas. On sait que l'on prépare le pyrophore en calcinant de l'alun à base de potasse ou de soude, avec une matière végétale, comme le sucre ou l'amidon, et que l'on obtient par cette calcination une substance qui s'enflamme au contact de l'air, et surtout de l'air humide, et qui brûle avec une couleur bleue annonçant la présence du soufre, en exhalant une odeur de gaz sulfureux. Ce soufre est celui

SCD Lyon 1

qui est retenu par la potasse non décomposée par la calcination de l'alun : le pyrophore, d'après ce que nous avons dit de la décomposition des sulfates par le charbon, est un sulfure à plusieurs atomes de soufre. Si le pyrophore était un monosulfure, on n'obtiendrait pas de gaz acide sulfureux par la combustion ; la potasse s'emparerait de l'unique atome de soufre pour faire du sulfate. Prenez un sulfure, grillez-le à l'air, et vous aurez un sulfate : les pyrites ne donnent pas autre chose. Ainsi, dans le pyrophore ordinaire, le soufre qui brûle est le soufre excédant, donné par la décomposition de l'acide sulfurique du sulfate.

Mais quel est le rôle que jouent le charbon et l'alumine dans le pyrophore? Ces deux corps, l'alumine surtout, jouent un rôle tout-à-fait passif ; ils ne font que communiquer au mélange un très grand degré de division, et par là rendre la combustion infiniment plus facile.

Si l'on a un polysulfure de potassium en masse, il ne prendra pas feu dans l'air ; mais si ce corps

SCD Lyon 1

est extrêmement divisé, alors il s'enflammera, et l'alumine procure cette division.

On peut substituer la magnésie à l'alumine : que l'on fasse un mélange de sulfate de magnésie, de sulfate de potasse, et qu'on le calcine avec une matière végétale qui, par conséquent, donne du charbon, et vous aurez un excellent pyrophore. La magnésie n'agit ici que comme l'alumine, c'est-à-dire que pour procurer une extrême division.

La division est tellement nécessaire, que si vous calcinez du sulfate de potasse avec du charbon, une partie de sulfate de potasse, par exemple, avec un quart en poids de noir de fumée (on prend le noir de fumée, parce que le charbon y est plus divisé), vous aurez un sulfure aggloméré qui ne s'enflammera pas à l'air : il se dissoudra dans l'eau, il y produira de la chaleur; mais ce ne sera pas la combustion du pyrophore.

Mais si vous prenez du sulfate de potasse et la moitié de son poids de noir de fumée calciné, et que vous opériez dans une cornue de grès ayant

SCD Lyon 1

un tube qui plonge dans le mercure, vous obtiendrez une matière extrêmement inflammable, parce qu'elle sera extrêmement divisée.

Voici de ce pyrophore dont l'inflammation est étonnante. Il est préparé depuis une vingtaine de jours; il pourrait bien être altéré par l'air qui a pénétré dedans. Vous voyez que les parcelles qui sortent du flacon s'enflamment aussitôt qu'elles ont le contact de l'air, et que la combustion est excessivement vive. Ce pyrophore n'a pas besoin de l'air humide pour hâter sa combustion; il est incomparablement plus combustible que l'autre.

Il est facile de prouver que cette matière si inflammable n'est qu'un sulfure à plusieurs atomes de soufre, ou un monosulfure, plus du soufre; car si on la met dans l'eau, vous n'obtiendrez pas un atome d'hydrogène sulfuré, mais vous aurez de la potasse et une certaine quantité de polysulfure de potassium. La matière que je vous ai présentée n'est autre chose que de la potasse anhydre extrêmement divisée, mêlée avec du polysulfure de potassium.

SCD Lyon 1

J'ajoute qu'avec le sulfate de soude, on fait un composé tout-à-fait analogue. J'ai opéré de la même manière sur le sulfate de baryte, et j'ai poussé la chaleur au blanc, en opérant dans des vases clos.

Les divers sulfures, ou simples ou composés, étant exposés à l'action de l'air, ont la propriété de s'y altérer, d'absorber rapidement de l'oxigène, et de donner en dernier résultat des hyposulfites. Cependant si l'on prend un monosulfure, la totalité ne pourra pas se convertir en hyposulfite, puisque, pour faire un hyposulfite, il faut 2 atomes de soufre contre 1 atome de base; ainsi, dans le monosulfure, il ne peut y avoir que la moitié de la base qui puisse être saturée. Mais comme l'opération se fait au contact de l'air, il y a du carbonate et de l'hyposulfite qui se forment en même temps : c'est ce qui a lieu, particulièrement avec les monosulfures de barium et de calcium.

Quand on prend un sulfure très sulfuré, on conçoit que toute la base puisse passer à l'état

SCD Lyon 1

d'hyposulfite ; mais au contact de l'air, il y aura toujours du carbonate de produit avant que tout le sulfure ait été détruit.

L'oxigène de l'air se porte sur le soufre et sur la base, et forme un hyposulfite; le sulfure se détruit successivement : mais tant qu'on apercevra le liquide coloré, c'est qu'il existera encore un sulfure à plusieurs atomes de soufre. C'est là un phénomène général, que l'on observe en prenant les sulfures simples ou complexes. A la décomposition finale, il y aura du soufre précipité s'il était en grand excès, du carbonate et de l'hyposulfite qui est toujours soluble, et qui peut cristalliser. C'est ainsi qu'avec des sulfures, on peut préparer l'hyposulfite de baryte, celui de strontiane et celui de chaux.

Ces hyposulfites sont dans la liqueur ; le soufre et les carbonates de baryte, de strontiane et de chaux se précipitent : on peut facilement les séparer, et la liqueur, abandonnée à elle-même, s'évapore et cristallise. Il faut observer que tant que le liquide sera jaunâtre, il y aura encore du

SCD Lyon 1

sulfure à décomposer. L'altération est longue : elle demande plusieurs mois pour être complète, à moins que l'on ait l'attention de ne mettre qu'une couche mince de sulfure, et de l'exposer à un courant d'air, sous une cheminée, par exemple. Peu à peu le sulfure se détruit, et l'on obtient un hyposulfite.

On peut obtenir des produits analogues en fournissant de l'oxigène aux sulfures, en les faisant bouillir avec certains oxides, comme ceux de cuivre, de plomb, de mercure, de manganèse; de cette manière, on obtient en très peu de temps ce que donne lentement l'exposition à l'air. En mettant du peroxide de manganèse dans un sulfure, l'action se détermine même à froid ; il y a production de chaleur, qui va jusqu'à 40 ou 50°. Il se forme de l'hyposulfite; et si l'on met assez d'oxide, il s'emparera du soufre excédant, et la liqueur perdra sa couleur jaunâtre.

C'est un fait général que, lorsqu'on traite un sulfure complexe par un oxide, on obtient un

SCD Lyon 1

hyposulfite, et que l'oxide s'empare du soufre restant.

Cependant, les produits sont différens selon les oxides : le peroxide de manganèse n'agit que par son excès d'oxigène ; quand il est ramené à l'état de protoxide, il n'agit plus. Si nous prenons de l'oxide de cuivre, il sera complètement réduit ; mais le métal ne reste pas à l'état métallique, il s'empare d'une portion du soufre, et met une certaine quantité de base à nu. Comme les sulfures métalliques sont presque tous solubles dans les alcalis, l'on a en dissolution le sulfure que les oxides forment. Le mercure, par exemple, donne une grande quantité de sulfure de mercure, qui se dissout et qui altère l'hyposulfite formé.

Les divers sulfures métalliques peuvent être obtenus d'une manière simple ; mais parmi ces sulfures nous n'avons à considérer que celui sur lequel les opinions ne sont pas fixées ; je veux parler du *kermès*.

La nature du kermès est en quelque sorte

SCD Lyon 1

problématique. M. Berzelius a émis une opinion qui le ferait considérer comme un sulfure; mais réellement on ne peut le confondre avec les sulfures simples.

Il y a un sulfure d'antimoine que l'on trouve dans la nature : il est noir, très fusible; il cristallise en beaux prismes qui ont une cassure grise; lorsqu'on l'écrase, il tache le papier en gris. C'est là un sulfure simple d'antimoine.

Maintenant je prends une dissolution d'émétique, et je verse dedans de l'acide hydrosulfurique; il se forme aussitôt un beau précipité rouge brique. On pourrait dire que ce précipité est un hydrosulfate d'antimoine; c'est véritablement un sulfure hydraté, car on peut lui enlever continuellement de l'eau, depuis la température de l'atmosphère jusqu'à environ 250°. Voici ce précipité qui a été desséché à l'air; chauffez-le à 30°, il donnera de l'eau, et en continuant la même température, il n'en donnera plus; mais chauffez-le à 50°, il donnera de l'eau et s'arrêtera ensuite. Il se conduira de

SCD Lyon 1

la même manière en élevant successivement la température jusqu'à 250°. Arrivé à ce point, il cesse de donner de l'eau et est complètement noir. Sa couleur a varié à chaque degré de chaleur qu'il a subi; mais à l'état noir, il ressemble au sulfure d'antimoine naturel, quoiqu'il soit moins fusible. Je conclus de là que la couleur rouge du précipité que l'on obtient, et ses autres propriétés, sont dues à la présence de l'eau.

Actuellement, prenons du kermès, c'est-à-dire la substance que l'on obtient ordinairement en faisant bouillir du carbonate de potasse avec du sulfure d'antimoine en quantité double, dans environ douze fois leur poids d'eau. On fait bouillir pendant une heure, on filtre, et, par le refroidissement, il se précipite ce que l'on appelle *kermès*.

Cette substance, lavée à froid plusieurs fois, conserve sa couleur et tache le papier en rouge; si on la lave à chaud plusieurs fois, les taches sont noires.

SCD Lyon 1

Les lavages successifs purifient la matière qu'on lave. Je jette 4 parties d'eau sur une substance; le tout forme 5 parties; la matière étrangère peut être considérée aussi comme formant 5 parties également réparties dans la masse. J'enlève l'eau, c'est-à-dire 4 parties de la masse, et par conséquent 4 parties de la matière étrangère; ainsi un tel lavage ne laisse que le cinquième des impuretés; un second lavage ne laissera aussi que le cinquième des impuretés. Or, le cinquième du cinquième c'est le vingt-cinquième. Un troisième lavage enlèvera le cinquième du vingt-cinquième, et ne laissera que le $\frac{1}{125}$ des matières impures; au bout de quelques lavages, il doit rester à peine des millièmes de la matière impure.

Voilà ce qui se passe dans les lavages, quand la matière qu'ils séparent est mêlée simplement avec l'autre.

Dans le cas où il y a combinaison, il n'en est pas de même; les lavages enlèvent la matière elle-même ou une certaine portion de la ma-

SCD Lyon 1

tière. Il faut un bien plus grand nombre de lavages pour enlever cette matière en combinaison. C'est ce qui arrive au kermès, où les matières ne sont pas en simple mélange.

Prenez du carbonate de cuivre, lavez-le à l'eau froide, il restera carbonate de cuivre; mais employez l'action de la chaleur, le premier lavage entraînera une portion de la matière étrangère; le second en entraînera davantage, et vous finirez par n'avoir que de l'oxide de cuivre.

Il y a une foule d'exemples de composés que les lavages suffisent pour décomposer. Le kermès nous présente un phénomène analogue : si on le lave à froid, de manière à être persuadé que l'on n'a ôté que les matières en mélange, on a une substance qui n'est pas différente du précipité; mais en faisant bouillir le kermès plusieurs fois dans l'eau, on le décompose; on lui enlève un peu de potasse et un peu d'antimoine.

D'après ce que nous avons dit du précipité des dissolutions d'antimoine par l'acide hydro-

SCD Lyon 1

sulfurique, et ce que nous venons d'exposer relativement au kermès, nous considérons ces deux substances comme étant différentes, et ne pouvant être assimilées l'une à l'autre.

Il paraît que la composition du kermès s'approche d'être celle-ci : 2 atomes de sulfure d'antimoine, et 1 atome de protoxide d'antimoine, lequel est hydraté et renferme 2 atomes d'eau; il y a de plus une certaine quantité d'alcali.

En versant un acide dans les eaux-mères du kermès, on obtient ce que l'on appelle *soufre doré*, qui est une substance différente du kermès.

Nous avons, pour terminer l'histoire des sels, à faire celle des chromates et des antimoniates, genres qui nous arrêteront très peu.

Le chrôme forme deux combinaisons avec l'oxigène, un oxide qui est vert, et un acide qui est l'acide chromique. On avait distingué un composé intermédiaire, mais on a cru depuis que c'était un mélange de l'acide avec l'oxide. L'acide chromique est très remarquable; il s'unit avec les bases, et forme des sels colorés.

SCD Lyon 1

Comme le soufre, le sélénium, il prend 3 atomes d'oxigène.

L'atome de chrôme est égal à..... 3,518₁₉
Trois atomes d'oxigène sont égaux à. 3
Donc l'atome d'acide chromique est égal à..... 6,518₁₉.

Toutes les combinaisons de l'acide chromique avec les bases sont jaunes, jaunes-orangées ou rouges.

Pour connaître la présence du chrôme dans une substance, on la mêle avec un peu d'alcali; et au chalumeau, on a un beau verre coloré en vert.

Si l'on prend un chromate, et qu'on le mêle avec de l'acide hydrochlorique et de l'alcool, l'acide hydrochlorique chasse l'acide chromique; les deux acides unis ensemble se décomposent, et l'on a du chlorure de chrôme d'un beau vert. Si aux deux acides on ajoute de l'alcool, la décomposition est plus rapide et la dissolution mieux colorée. L'alcool s'empare de l'oxigène de l'acide chromique.

SCD Lyon 1

S'il y avait un peu d'acide chromique dans un minéral, il faudrait le chauffer dans un creuset avec un peu de potasse ou de nitre, et l'on obtiendrait une matière qui, étant jetée dans l'eau, donne une dissolution d'un beau vert.

Les sels de chrôme sont doués d'une propriété colorante extraordinaire. Les plus importans de ces sels, ceux que l'on prépare pour les arts, sont le chromate de potasse et le chromate de plomb.

L'acide chromique forme avec la potasse deux combinaisons bien distinctes. Si l'on cherche à saturer d'acide chromique une certaine quantité de potasse, et que l'on tente de parvenir à la neutralisation, vous aurez un chromate neutre; mais ce composé n'est pas cristallisable.

Quand on l'évapore suffisamment, il se fait un partage entre les parties composantes : une portion de potasse quitte une portion de l'acide, de manière à former deux sels : l'un qui est avec excès d'acide, et l'autre qui est alcalin, et qui, comme le phosphate de soude, cristallise à cause

SCD Lyon 1

de cet excès de base. Le premier est produit par 2 atomes d'acide et 1 atome de potasse, et est reconnaissable par sa couleur rouge; le second est produit par 1 atome d'acide et 1 atome de base, et est d'un très beau jaune. Le poids atomistique du chrôme a été conclu de ces divers composés.

On obtient le sel jaune en faisant évaporer et cristalliser la combinaison neutre : je veux dire ici la combinaison d'un atome de base avec un atome d'acide. Ce sel neutre est très soluble, beaucoup plus que le bi-chromate. Quand on l'expose à l'action de la chaleur, il ne se décompose pas; il devient cependant légèrement verdâtre, ce qui annoncerait la formation d'un peu d'oxide de chrôme. La potasse défend l'acide chromique de la décomposition; cet acide se décompose seul à 250°.

Le bi-chromate est un sel qui cristallise mieux que le précédent. Il est moins soluble : 100 parties d'eau n'en prennent que 10; c'est pourquoi il cristallise facilement. En soumettant le bi-chromate à l'action de la chaleur, l'excès d'acide se

SCD Lyon 1

décompose, et l'on obtient le chromate neutre et de l'oxide de chrôme.

On forme avec la soude des composés analogues; nous n'en parlerons pas. L'ammoniaque donne aussi un chromate neutre et un bichromate. Les combinaisons de l'acide chromique se forment toujours dans les rapports de 1 à 2.

Le chromate de potasse étant donné, il est extrêmement facile d'avoir les autres sels; mais comment obtient-on les chromates de potasse? On trouve, dans le commerce, du chromate de fer, que fournissent les mines du département du Var, et un autre que l'Amérique produit en grande quantité; on le traite avec une demi-partie de nitrate de potasse dans un creuset. L'acide nitrique, par sa décomposition, fait passer à l'état d'acide le chrôme, qui pouvait n'être qu'à l'état d'oxide, et la potasse s'unit à cet acide. En dissolvant la masse dans l'eau, on obtient un chromate de potasse qui n'est pas pur; il contient des parties terreuses : en versant un acide avec

SCD Lyon 1

précaution, on enlève l'alumine, et on sépare le reste par des cristallisations successives.

Ayant ce chromate de potasse, les autres sels sont le produit de doubles décompositions.

En versant dans une dissolution quelconque de baryte du chromate de potasse, on obtient du chromate de baryte, qu'on lave avec de l'eau contenant un peu d'alcali. En décomposant le chromate de baryte par l'acide sulfurique, on a l'acide chromique.

L'acide chromique se combine aussi avec les métaux. On forme le jaune de chrôme en précipitant le chromate de potasse par une dissolution de plomb : ce jaune de chrôme est du chromate de plomb. En employant le bi-chromate de potasse et diverses proportions de plomb, on obtient des précipités dont les tons varient du jaune jusqu'au rouge cinabre. En prenant un sel basique de plomb, on obtient un sous-chromate presque rouge.

Les dissolutions de mercure donnent, dans le chromate de potasse, des précipités rouge foncé

SCD Lyon 1

de chromate de mercure, sel que l'on emploie pour préparer l'oxide de chrôme. On se sert des précipités donnés par les sels de mercure au minimum d'oxidation; on met ces précipités dans une cornue, on distille : le résidu est l'oxide vert de chrôme.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

SCD Lyon 1

21e LEÇON. — 20 JUIN 1828.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Des antimonites et des antimoniates. — Incandescence des antimoniates de cuivre et de cobalt quand on les calcine. — Caractères génériques de sels tirés des bases. — Action des sels solubles sur les sels insolubles.—Précipités fournis par les hydrosulfates. — Par le carbonate neutre de potasse. — Caractères des sels de potasse. — De soude. — D'ammoniaque. — De baryte. — De strontiane. — De chaux. — De magnésie. — D'alumine. — De manganèse. — Précipités formés par le cyanoferrure de potassium. — Caractères des sels de zinc. — De fer.

Vous savez que l'antimoine peut former avec l'oxigène différentes combinaisons, de l'oxide d'antimoine, de l'acide antimonieux et de l'acide antimonique. Les acides de l'antimoine ne sont pas très énergiques; ils ont les propriétés acides

SCD Lyon 1

à un faible degré. Ils sont insolubles, et peuvent être chassés de leurs combinaisons par les acides les plus faibles, par l'acide carbonique même : ces combinaisons méritent néanmoins d'être connues.

Les caractères des antimonites et des antimoniates sont à peu près les mêmes, et l'on est obligé, pour les distinguer les uns des autres, de les décomposer et d'en séparer les acides ; alors on reconnaît facilement la nature de ces acides. Pour ne citer que l'expérience la plus concluante, je dirai que l'acide antimonique étant exposé à l'action de la chaleur donne du gaz oxigène, que l'acide antimonieux n'en donne pas.

La plupart des combinaisons formées par ces acides sont insolubles ; il n'y a de solubles que celles qui contiennent les bases solubles.

Les antimoniates solubles donnent avec l'hydrogène sulfuré un précipité d'un jaune orangé, qui a quelque rapport avec le kermès. On peut encore, quand ils sont solubles, les traiter par les alcalis : on a un précipité qui, par l'acide hydrosulfurique, donne une couleur rouge orangé.

SCD Lyon 1

Les hydrosulfates dissolvent les sels d'antimoine par la chaleur, et donnent un précipité d'un jaune doré. On ajoute un acide quand le précipité ne se fait pas promptement, et l'on a du soufre doré.

Les antimoniates ont la propriété, quand on les rend solubles par le moyen du tartre ou d'un hydrochlorate, de pouvoir être décomposés par le fer, le zinc, et de donner une poudre noire qui, étant ramassée et soumise à quelques épreuves, est bientôt reconnue pour être de l'antimoine : cette poudre, étant mise sur les charbons, fume, parce qu'elle produit de l'oxide d'antimoine volatil.

La manière la plus simple de reconnaître les antimonites ou les antimoniates, est de les traiter par un acide, de mêler l'acide antimonieux ou antimonique avec du charbon, et de chauffer dans un creuset : on a un bouton métallique.

Pour former les antimoniates, on prend 1 partie d'antimoine, 6 parties de nitre, que l'on jette dans un creuset rouge ; il se produit de l'antimo-

niate de potasse. C'est une masse blanche, qui contient un excès d'alcali.

On prend cette masse ; on la lave à l'eau froide pour enlever l'alcali. Les antimoniates ne sont pas solubles dans les dissolutions alcalines. On fait ensuite chauffer, et l'eau a une dissolution neutre d'antimoniate de potasse. Ce sel est soluble ; il a une réaction alcaline assez peu marquée, et une saveur alcaline très faible. Sa dissolution évaporée ne cristallise pas ; elle forme des pellicules ; et le liquide peut être changé en une masse qui est de l'antimoniate de potasse. Les acides que l'on verse dans cette dissolution y font nécessairement un précipité, puisque l'acide antimonique est tout-à-fait insoluble dans l'eau. Ce précipité est de l'acide antimonique hydraté.

Si nous voulons faire maintenant ces divers antimoniates, il faudra verser l'antimoniate de potasse dans les dissolutions métalliques.

M. Berzelius a reconnu aux antimoniates, à ceux de cuivre et de cobalt, une propriété singulière : si on les dessèche et les expose ensuite à

SCD Lyon 1

une chaleur rouge obscure, ils deviennent subitement incandescens ; la chaleur augmente, comme si on les eût exposés précipitamment à une température plus élevée ; mais cette chaleur disparaît bientôt, et elle n'est pas l'effet de celle qui leur a été communiquée.

La zircone présente ce phénomène. Il est extrêmement rapide : la masse devient subitement chaude, incandescente. Dans le cas des antimoniates, on pourrait donner l'explication suivante : en versant dans une dissolution métallique un antimoniate de potasse, il y a un précipité, que l'acide antimonique se combine ou ne se combine pas avec le métal. Ce précipité, soumis à une température élevée, on pourrait concevoir que la combinaison a lieu alors, et que l'incandescence subite est le résultat de la pénétration intime des parties ; mais on ne pourrait pas dire que le phénomène est produit par la même cause dans la zircone et dans d'autres substances : on pourrait dire ici que les molécules homogènes se rapprochent par l'action de la chaleur, et qu'elles

SCD Lyon 1

constituent, par ce rapprochement, un corps, dont l'agrégation est différente de celle qui avait lieu auparavant.

Nous terminerons ici l'histoire des antimoniates.

Nous pourrions maintenant vous parler des silicates ou des combinaisons de la silice; mais nous allons vous entretenir des sels d'après leurs bases. Jusqu'ici, nous les avons classés d'après les acides, et en présentant les caractères que nous avons appelés génériques, nous avons fait ressortir les propriétés données par ces acides; mais nous n'avons pas fait le tableau des propriétés données par les bases : nous devons rassembler ces propriétés, pour que l'on ait une idée nette des sels qui ont la même base.

L'examen des propriétés des sels d'après leurs bases suppose qu'ils soient solubles : la première chose dont nous devons nous occuper, c'est donc de voir comment on peut transformer un sel insoluble en un sel soluble.

Considérons d'abord les sels insolubles comme

SCD Lyon 1

étant des carbonates, le problème ne sera pas difficile à résoudre : en traitant un carbonate par l'acide nitrique ou l'acide hydrochlorique, onaura un sel soluble.

Maintenant, étant donné un sel quelconque insoluble, en le faisant fondre avec du carbonate de potasse ou de soude, il y aura décomposition et double échange. Si la décomposition n'était pas complète, on laverait pour enlever le sel à base de potasse qui s'est formé, et l'on recommencerait la fusion.

Je prends un sel de baryte; je le fonds avec 3 ou 4 parties de carbonate de potasse : j'obtiens du carbonate de baryte que je traite par l'acide nitrique, et j'ai un sel soluble.

Quelques sels métalliques sont aussi décomposés par le carbonate de potasse; mais je dois vous entretenir, à cette occasion, de quelques faits observés par M. Dulong, et qu'il est utile de connaître quand on procède à la décomposition des sels.

Vous vous rappelez la loi de Berthollet : toutes

SCD Lyon 1

les fois qu'on mêle deux sels, et que, par leur décomposition, il pourrait se former un sel moins soluble qu'ils ne le sont, la décomposition a lieu. Cette loi n'est applicable qu'à des sels en dissolution; mais que se passe-t-il quand on fait agir un sel soluble sur un sel insoluble, et qu'il peut se former un autre sel insoluble? M. Dulong a particulièrement examiné l'action du carbonate de potasse sur les sels; il a reconnu que l'on ne pouvait pas, par exemple, décomposer en entier le sulfate de baryte dans une dissolution de carbonate de potasse; qu'il y a bien quelques signes de décomposition; que si l'on a mis une très grande quantité de sulfate de baryte, le carbonate de potasse ne s'est pas complètement décomposé : réciproquement, que si c'est le carbonate de potasse qui est en très grande quantité, qui domine, le sulfate de baryte ne sera pas totalement décomposé. 7 grammes de sulfate de baryte et 6 de carbonate de potasse, mis dans 150 grammes d'eau, donnent un liquide qui ne contient aucun des principes du sulfate de baryte. Le résultat est remarquable.

SCD Lyon 1

Le temps ne nous permettant pas d'entrer dans l'examen des cas particuliers, je présenterai d'une manière générale l'action réciproque des corps.

Je rappellerai ce principe, que l'insolubilité d'un sel ou sa force de cohésion chimique varie, suivant la nature du dissolvant. Ainsi, quand nous disons qu'un corps a une grande force de cohésion, cela ne signifie rien, tant que nous ne considérons pas le liquide avec lequel nous le mettons en contact; car il y a tel liquide dans lequel il se dissoudra, et tel autre dans lequel il ne se dissoudra pas : de sorte que la cohésion chimique n'est que le rapport de l'affinité du corps pour le liquide qu'on lui présente, bien différente, par conséquent, de la cohésion physique, qui se mesure par les poids nécessaires pour la rompre.

La décomposition, d'après la loi de Berthollet, est complète, lorsque, dans le dissolvant, il peut se former un sel moins soluble que ceux que l'on emploie.

SCD Lyon 1

La décomposition sera incomplète et réciproque, lorsque les deux sels donnés auront des solubilités semblables à celles des sels qui pourront se former. Je suppose que vous ayez un sel soluble, que vous le fassiez agir sur un sel insoluble; s'il ne peut pas se former un sel plus insoluble, il n'y aura rien : mais s'il peut se former un sel aussi insoluble que celui que vous avez, il y aura décomposition incomplète. Il n'y a pas de raison, en effet pour que la décomposition n'ait pas lieu en partie; toutes choses étant égales de part et d'autre, il doit y avoir partage.

Nous avons déjà observé qu'il y avait action réciproque entre deux acides ayant des propriétés à peu près égales : par exemple, quand on fait passer un grand courant d'acide carbonique dans un hydrosulfate, on décompose celui-ci; et réciproquement, quand on fait passer un grand courant d'acide hydrosulfurique dans un carbonate, ce dernier est décomposé. C'est ici la quantité qui détermine la décomposition.

Je ne finirais pas, si je citais toutes les circons-

SCD Lyon 1

tances dans lesquelles il y a décomposition complète ou partielle. Ainsi quand on met deux sels ensemble, il n'est pas toujours nécessaire, pour que la décomposition ait lieu, qu'il se forme un sel moins soluble qu'eux; il suffit quelquefois que la différence de solubilité soit compensée par la rapidité de l'action. Il y a des circonstances où l'on peut décomposer un sel insoluble par des sels neutres solubles : l'acétate de plomb décompose complètement le phosphate de chaux; le nitrate de potasse ou l'acétate de chaux, chauffés avec le sulfate de plomb, en commencent la décomposition.

Voilà les principaux phénomènes relatifs aux décompositions; ils embrassent tous les cas qui peuvent se présenter : je ne les détaillerai pas.

J'arrive à l'examen des sels d'après les bases.

Les sels sont extrêmement nombreux : le premier pas à faire, c'est de tâcher d'en faire des divisions, afin de ne chercher un sel que dans un groupe donné. On peut former des groupes de beaucoup de manières. Nous nous servirons,

SCD Lyon 1

pour termes de comparaison, des hydrosulfates saturés d'acide hydrosulfurique et des carbonates.

Si l'on prend un hydrosulfate saturé ne contenant pas d'alcali en excès, vous vous rappellez qu'il ne précipitera pas les sels de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie; car tous les hydrosulfates formés avec ces bases sont solubles. Ainsi je puis faire les tableaux suivans :

1er groupe.	Un hydrosulfate saturé ne précipitera pas les sels à base de	potasse.
		soude.
		ammoniaque.
		baryte.
		strontiane.
		chaux.
		magnésie.

SCD Lyon 1

2me groupe.	Un hydrosulfate saturé précipitera, au contraire, les sels à base de	alumine.
		manganèse.
		zinc.
		fer.
		cobalt.
		nickel.
		chrôme.
		étain.
		antimoine.
		bismuth.
		plomb.
		cuivre.
		mercure.
		argent.
		platine.
		or.

Pour obtenir des subdivisions, je n'ai qu'à changer de réactif, et me servir du carbonate de potasse simple, et je diviserai en deux le premier des groupes ci-dessus. J'aurai en effet les tableaux suivans :

1re division du 1er groupe.	Le carbonate de potasse ne précipitera pas les sels à base de	potasse.
		soude.
		ammoniaque.

SCD Lyon 1

2me division du 1er groupe.	Le carbonate de potasse précipitera les sels à base de	baryte. strontiane. chaux. magnésie.

Je formerai aussi deux divisions dans les sels du deuxième groupe, en prenant pour réactif l'acide hydrosulfurique. Il donne en effet les tableaux suivans :

1re division du 2me groupe.	L'acide hydrosulfurique ne précipitera pas les sels à base de	alumine. manganèse. zinc. fer. cobalt. nickel.

2me division du 2me groupe.	L'acide hydrosulfurique précipite les sels à base de	chrôme. étain. antimoine. bismuth. plomb. cuivre. mercure. argent. platine. or.

SCD Lyon 1

Examinons maintenant les divers sels, en commençant par ceux de potasse.

D'après les tableaux que nous venons de former, le caractère principal des sels à base de potasse est de ne pas donner de précipité par un hydrosulfate ni par un carbonate soluble.

Les sels à base de potasse sont tous solubles; il y en a qui le sont peu.

Quand on prend une dissolution concentrée d'un sel à base de potasse, et qu'on y verse de l'acide tartrique, ils donnent un sel connu sous le nom de *tartre* qui est très peu soluble, et qui se précipite lorsque l'on opère avec une dissolution concentrée.

Les dissolutions concentrées des sels à base de potasse donnent aussi des précipités par le sulfate d'alumine, parce qu'alors il se forme de l'alun, qui est un sel peu soluble.

Vous vous rappelez que le chlorure de platine, versé dans une dissolution de potasse, produit un précipité jaune, qui est un chlorure double très peu soluble.

SCD Lyon 1

A tous ces caractères, j'ajouterai que la potasse est la plus puissante de toutes les bases, c'est-à-dire qu'elle forme les plus fortes combinaisons avec les autres corps. Elle retarde, par sa puissante affinité, la décomposition de l'acide nitrique par la chaleur beaucoup plus que ne le feraient les autres bases : il faut une chaleur très élevée pour décomposer l'acide nitrique qui lui est uni; il faut que la température soit plus haute que celle du verre fondant. La soude vient après pour l'énergie. Je puis dire qu'en général, la potasse, en raison d'une plus grande affinité pour les acides que n'ont les autres corps, retarde la décomposition des sels. L'acétate de potasse supporte une chaleur assez élevée, tandis que si l'on prend de l'acétate de chaux, la décomposition est beaucoup plus facile.

La potasse forme en général des sels anhydres.

Voyons les sels à base de soude. La potasse et la soude ont beaucoup d'analogie entre elles; cependant, si nous comparons la soude à la potasse, nous trouverons quelques caractères néga-

SCD Lyon 1

tifs. Les sels à base de soude sont aussi très solubles; mais si l'on verse dans une dissolution de ces sels de l'acide tartrique concentré, il ne se forme pas de précipité : la soude ne précipite pas non plus avec le sulfate d'alumine ni avec le chlorure de platine, tandis que la potasse précipite parfaitement.

Après ces épreuves, quand il reste quelques doutes entre la potasse et la soude, il faut tâcher d'obtenir l'alcali isolé; on le combine avec de l'acide sulfurique. Si c'est de la potasse, on a un sel qui cristallisera, qui craquera sous la dent, qui, à l'air, n'éprouvera pas d'altération, décrépitera sur le feu, et dont la saveur est amère; si c'est de la soude, on obtient du sel de Glauber, dont la cristallisation est volumineuse, qui a une saveur amère et fraîche, qui s'effleurit, et qui éprouve la fusion aqueuse en raison de l'eau qu'il contient. Le sulfate de potasse est anhydre.

En employant l'acide nitrique, on peut aussi distinguer la potasse de la soude.

SCD Lyon 1

Les sels ammoniacaux se distinguent aisément par une saveur chaude et piquante, par le dégagement de l'ammoniaque, en versant dans leur dissolution un peu de chaux ou de potasse. L'ammoniaque qui se dégage se reconnaît à l'odeur; quand on ne sent pas l'ammoniaque, on approche un acide, et une vapeur blanche paraît sur-le-champ.

Tous les sels ammoniacaux sont volatils ou décomposables par la chaleur; dans ce dernier cas, l'ammoniaque se volatilise et l'acide reste. Si le sel est un acide volatil, comme l'acide hydrochlorique, le sel est lui-même volatil.

Les sels ammoniacaux donnent, comme ceux à base de potasse, un précipité avec le sulfate d'alumine.

Enfin, ils donnent avec le chlorure de platine un sel double, qui est très peu oluble.

Les sels de baryte sont solubles ou insolubles; mais on peut transformer ceux qui sont insolubles en sels solubles : on en peut faire du chlorure qui est soluble.

SCD Lyon 1

Les sels solubles à base de baryte ont les propriétés suivantes :

Ils sont précipités par l'acide sulfurique, et le précipité est insoluble dans un excès d'acide; mais ce caractère de la baryte lui est presque commun avec la strontiane.

Le chlorure de barium cristallise même en petite quantité en lames qui sont ou rhomboïdales ou hexagonales; et l'on observe ce caractère en mettant une goutte de la dissolution du sel sur une lame de verre exposée quelques minutes à l'air. Tout à l'heure, nous opposerons cette propriété à celles du chlorure de strontium.

Les sels de baryte sont précipités par la potasse caustique et la soude, et ne le sont pas par l'ammoniaque.

Ces sels ont une saveur amère que l'on ne peut définir. Ce sont des poisons assez violens quand ils sont solubles : à la dose d'un demi-gramme, on peut faire mourir un chien avec du chlorure de barium.

SCD Lyon 1

La baryte appartient au groupe qui est précipité par les carbonates.

Les sels de strontiane ont beaucoup de rapport avec les sels de baryte; il devient même quelquefois difficile de les distinguer. En effet, si l'on verse dans un sel de strontiane de l'acide sulfurique, il y aura précipité également insoluble dans un excès d'acide.

Le sulfate de baryte est complètement insoluble dans l'eau : si l'on filtre et que l'on évapore de l'eau jusqu'à siccité, on n'obtiendra aucun résidu de sel de baryte.

De l'eau dans laquelle se trouve du sulfate de strontiane neutre étant bouillie, donne un précipité en y versant un sel soluble de baryte : le sulfate de strontiane est un peu soluble; le sulfate de baryte ne l'est pas du tout.

Le chlorure de strontium cristallise en prismes, ou en figures prismatiques triangulaires ou hexagonales, cristallisation différente du chlorure de barium. On s'aperçoit promptement de cette propriété sur une lame de verre.

SCD Lyon 1

Enfin, les sels de strontiane ne sont précipités ni par la baryte ni par la strontiane.

Les sels de chaux ne sont pas précipités par l'acide sulfurique étendu, tandis que les sels de baryte et de strontiane sont précipités. Si l'on prend une dissolution concentrée d'un sel de chaux, alors l'acide sulfurique forme un précipité. Prenez du chlorure de calcium très étendu d'eau et une goutte d'acide sulfurique, il n'y aura pas de précipité; rapprochez la liqueur, et le précipité aura lieu.

Les sels de chaux sont précipités par l'eau de baryte et l'eau de strontiane.

Le chlorure de calcium est, comme vous le savez, excessivement déliquescent, propriété qui le distingue de tous les sels.

Les sels de chaux sont précipités par l'acide oxalique, qui a une très grande affinité pour la chaux et l'enlève aux acides minéraux, mais pas tout entière : l'acide minéral mis à nu s'oppose à la décomposition complète.

SCD Lyon 1

Il n'y a aucun sel de chaux qui soit précipité par l'ammoniaque.

Les sels de chaux ont une saveur piquante et amère.

Les sels de magnésie sont précipités par l'eau de chaux, de baryte, de strontiane, par la potasse, la soude, par tous les alcalis précédens sans exception. Cependant, l'ammoniaque ne précipiterait pas si ce sel contenait un excès d'acide; alors il se forme un sel à base d'ammoniaque qui s'unit au sel de magnésie, et donne un sel double que l'ammoniaque qu'on ajoute ne décompose pas. Je prends du sulfate de magnésie; vous allez voir que l'ammoniaque va faire un précipité abondant: la moitié de la magnésie est précipité.

L'ammoniaque précipite les sels neutres de magnésie, mais ne précipite pas les sels avec excès d'acide.

Les sels de magnésie sont précipités par les carbonates simples, et ne le sont pas par les bi-carbonates, puisqu'il se forme un bi-carbonate de magnésie, qui est très soluble. Mais si après

SCD Lyon 1

avoir mis un bi-carbonate, on fait chauffer, l'acide carbonique se dégage, et il y a précipitation.

Les sels de magnésie ont une saveur amère toute particulière, qui suffit souvent pour les distinguer.

Quand on sait que l'on a un sel de magnésie et que l'on veut en déterminer la quantité, on a trouvé que le meilleur moyen était de verser dans la dissolution du phosphate d'ammoniaque avec excès de base; par la quantité de phosphate de magnésie qu'on recueille, on détermine la quantité de la magnésie.

Examinons les sels d'alumine : c'est là que commence le groupe des sels précipités par les hydrosulfates neutres. Les sels d'alumine ont tous une réaction acide; ils commencent la série des sels formés par des bases qui ne neutralisent pas bien les acides. Ils ont une saveur astringente que tout le monde connaît.

Si l'on prend un sel d'alumine soluble, et si l'on verse dans sa dissolution un sel de potasse

SCD Lyon 1

ou un sel d'ammoniaque, il se forme de l'alun qui est peu soluble.

Les sels d'alumine sont précipités par toutes les bases qui précèdent; mais l'alumine se redissout quand on met excès d'alcali.

Les sels d'alumine, chauffés avec une dissolution de cobalt à une température rouge, donnent du bleu.

Parmi les sels de manganèse, nous ne parlerons que de ceux formés par le protoxide; les autres sont faciles à reconnaître. Ces sels sont précipités par les hydrosulfates, et leur précipité est légèrement rosé.

La couleur des sels de manganèse est en général rosée : ils sont précipités en blanc par les alcalis; mais la couleur change bien vite, surtout si l'on ajoute de l'eau, qui contient, comme on sait, $\frac{1}{300}$ d'air, formé de 33 parties d'oxigène et 67 d'azote.

L'ammoniaque se comporte avec les sels de manganèse comme avec ceux de magnésie : elle

SCD Lyon 1

précipite la moitié de l'oxide et ne précipite pas l'autre.

Nous allons nous servir ici d'un réactif dont nous n'avons pas encore parlé : c'est le prussiate de potasse, que nous désignerons par le nom de *cyanoferrure de potassium*. Cette substance étant versée dans un sel de manganèse, donne un précipité blanc.

Les oxides de manganèse ont la propriété de colorer le verre en bleu : c'est avec cet oxide que dans les verreries on colore quelquefois les verres en bleu. Il faut que l'oxide soit au minimum : quand l'oxide est au maximum, il n'y a point de coloration. Cette expérience de la coloration du verre par le protoxide de manganèse peut se faire au chalumeau.

Le manganèse se reconnaît aussi avec la plus grande facilité, par la propriété qu'il a de former avec la potasse un composé que l'on connaît depuis long-temps sous le nom de *caméléon*. Il suffit de mettre un peu de sel dans un creuset avec de la potasse ; la potasse s'empare de l'acide

SCD Lyon 1

(il faut chauffer avec le contact de l'air), et l'on obtient un sous-carbonate de potasse dont la dissolution est verte; mais elle devient rouge quand on y met un peu d'acide.

Les cendres de nos foyers, traitées par la potasse, donnent une masse verdâtre.

Le zinc est un métal blanc qui forme un oxide blanc, et ne donne que des combinaisons blanches. Il faut en excepter les combinaisons avec les acides colorés, comme l'acide chrômique.

Les sels de zinc, par les alcalis, par le cyanoferrure de potassium, donnent des précipités blancs. La noix de galle ne produit aucun changement dans ces sels.

Le zinc, ainsi que le manganèse, n'est pas précipité de ses dissolutions par un autre métal, parce qu'ils ont une très grande affinité pour l'oxigène.

Les précipités de zinc sont solubles dans l'eau qui contient un excès d'alcali, et particulièrement dans l'ammoniaque.

Les sels de fer se reconnaissent avec facilité. Il y en a de deux espèces : les sels au minimum

SCD Lyon 1

d'oxidation et les sels au maximum. Les sels au minimum sont verts : la saveur générale de ces sels est astrigente. Les alcalis donnent avec les dissolutions vertes un précipité blanc, qui devient vert et qui finit par être ocreux. Ce précipité de fer est un peu soluble dans l'ammoniaque.

La noix de galle ne donne pas de précipité dans ces dissolutions de fer quand elles sont au minimum d'oxidation.

Le cyanoferrure de potassium donne un précipité blanc si le sel est bien au minimum, et qui sera plus ou moins bleu, s'il y a quelques atomes d'oxigène de plus.

Les divers sels de fer absorbent le deutoxide d'azote et deviennent noirs.

L'air les change peu à peu en sous-sels et en sels acides qui restent en dissolution. Ces dissolutions sont colorées, suivant l'excès d'acide qui s'y trouve : elles ne cristallisent pas.

Les divers sels de fer sont ramenés au minimum par l'acide hydrosulfurique, qui donne lieu à un précipité blanc abondant de soufre.

SCD Lyon 1

Si l'on verse dans un sel de fer au maximum du cyanoferrure de potassium, on obtiendra un précipité bleu très intense, qui est le *bleu de Prusse*.

La noix de galle, dans les sels au maximum, donne un précipité qui paraît extrêmement noir, mais qui est d'un noir bleu : c'est l'encre.

Les alcalis donnent un précipité ocreux dans ces sels. Le sulfate de potasse ou d'ammoniaque y donne un précipité couleur de chair.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Caractères des sels de cobalt. — De nickel. — De chrôme. — D'étain. — De zinc. — D'antimoine. — De bismuth. — De plomb. — De cuivre. — De mercure. — D'argent.—De platine.—D'or. — Principes généraux de la Chimie végétale.— Nature des substances de ce genre. — Elles sont toutes formées de trois ou de quatre principes. — Produits immédiats des végétaux. — Leur analyse. — Principes sur lesquels elle repose. — Analyse par le chlorate de potasse. — Modification apportée par Berzelius à ce procédé. — Analyse par l'oxide de cuivre; on chauffe avec la lampe à alcool ou le charbon. — M. Gay-Lussac préfère ce dernier moyen. — Manière de déterminer le carbone et l'azote.

Dans cette séance, nous allons continuer et terminer l'examen des sels d'après les bases. Nous en étions resté aux sels de cobalt.

Ces sels sont colorés en rose ou en bleu; quand

SCD Lyon 1

ils sont concentrés, ils présentent toujours la couleur bleue. Ils peuvent même passer au bleu par la seule élévation de la chaleur, de manière à ce que leurs dissolutions ne perdent pas d'eau.

Les alcalis donnent un précipité bleu. Quand c'est l'ammoniaque qui le produit, elle peut le dissoudre en en ajoutant un excès.

Fondus avec le borax ou avec le verre, ces sels donnent des verres bleus. C'est pour cela que le cobalt est employé dans les poteries fines, la porcelaine. Il supporte un grand feu.

Le cyanoferrure de potassium donne un précipité d'un jaune brunâtre.

Le nickel donne des dissolutions d'un beau vert émeraude. Ce vert se distingue de celui que donnent les autres métaux, du vert produit par le fer, par exemple. Le vert de nickel est stable, et d'une grande richesse de couleur.

Lorsque Proust, faisant l'analyse d'un fer dont l'origine lui était inconnue (il venait d'Amérique, (trouva que les dissolutions de ce fer dans

SCD Lyon 1

un acide étaient d'un vert beaucoup plus foncé et plus beau que celui donné ordinairement par ce métal, il soupçonna l'existence d'un nouveau corps et en fit la recherche. Il trouva trois à quatre centièmes de nickel, substance dont il fit ainsi la découverte.

Ce fer, uni au nickel, se trouve dans toutes les masses tombées du ciel; ce qui fait supposer que toutes les masses disséminées çà et là sur les continens, et dont la nature n'a rien d'analogue avec les substances qui les environnent, ont une origine semblable. La surface de l'Amérique offre surtout une très grande quantité de ces masses métalliques.

Les alcalis donnent aussi dans les sels de nickel des précipités verts, mais qui deviennent noirs en séchant. Les précipités contiennent de l'eau lorsqu'ils sont verts; en se séchant, l'eau se dégage.

L'ammoniaque donne un précipité vert qui se dissout dans un excès de l'alcali, et l'on obtient une dissolution d'un beau bleu.

SCD Lyon 1

Il n'y a que deux métaux qui aient la propriété de donner des dissolutions bleues par l'ammoniaque : ce sont le cuivre et le nickel ; et comme on peut aisément distinguer ces métaux l'un de l'autre, on a un caractère pour reconnaître le nickel.

Le cyanoferrure de potassium donne un précipité d'un jaune clair.

La saveur des sels du nickel est douce et accompagnée ensuite de la saveur métallique.

Le chrôme qui forme un acide donne aussi des sels par son oxide.

Toutes les dissolutions de chrôme dans les acides sont d'un beau vert, d'un vert foncé.

Le chrôme est précipité de ses dissolutions en gris verdâtre par les alcalis.

Le cyanoferrure de potassium donne un précipité vert.

La noix de galle, un précipité brun.

Lorsqu'on traite un sel de chrôme par le nitre à une chaleur rouge, la potasse s'empare du chrôme, et l'on obtient une dissolution de chro-

SCD Lyon 1

mate de potasse qui est jaune. Un demi-millième de chromate de potasse devient sensible dans l'eau.

L'oxide de chrôme que l'on obtient par les alcalis, étant mêlé avec des fondans, donne un vert particulier.

Tous les métaux que nous venons d'examiner ne sont pas précipités par l'acide hydrosulfurique, mais par des hydrosulfates.

Cependant je fais remarquer que quelques-uns donneraient des précipités si l'on ne mettait pas l'acide hydrosulfurique en excès; on obtiendrait sans cela un précipité blanc pour le zinc, mais qui n'est pas très abondant. On obtiendrait également des précipités en faisant passer l'acide hydrosulfurique dans les dissolutions de nickel et de cobalt, et ces précipités disparaissent en ajoutant un peu d'acide.

Tous les métaux que nous allons examiner sont précipités par l'acide hydrosulfurique seul.

L'étain forme deux espèces de sels.

Ces sels sont précipités en brun par l'acide

SCD Lyon 1

hydrosulfurique, quand ils sont au minimum d'oxidation.

La potasse, les alcalis en général, donnent un précipité blanc qui renferme de l'eau et une certaine quantité de chlore quand l'étain était dissous dans le chlore. En mettant un excès d'alcali et en chauffant, on obtient un précipité d'un gris noir qui est de l'oxide noir, et qu'on réduit facilement dans un creuset brasqué. Le bouton métallique se reconnaît pour être de l'étain par le frottement, parce qu'il donne une odeur particulière à ce métal, et qui le ferait reconnaître les yeux fermés.

Le cyanoferrure de potassium donne un précipité blanc.

L'étain est, dans la série des métaux que nous examinons, le premier qui soit précipité par d'autres métaux. Les métaux précédens ne se précipitent pas réciproquement, parce qu'ils ont tous une grande affinité pour l'oxigène.

En mettant dans la dissolution d'étain une lame de zinc, nous aurons presque instantanément une

SCD Lyon 1

substance d'un gris noir sur la lame; bientôt après on verra de petites paillettes brillantes qui font miroir, qui appartiennent à l'étain précipité; en même temps le zinc sera dissous et disparaîtra peu à peu. Nous supposons que nous prenons du protochlorure d'étain. Nous aurons par conséquent du chlorure de zinc, et l'étain sera précipité en quelques minutes : il n'en restera pas un atome en dissolution. Ce précipité a lieu par suite de l'affinité du zinc pour l'oxigène, supérieure à celle de l'étain pour l'oxigène; cependant une autre cause y contribue. Nous plongeons une lame de zinc dans une dissolution d'étain; une couche d'étain la recouvre aussitôt; quelque mince que soit cette couche d'étain, c'est une lame d'étain mise sur une lame de zinc, et l'on a l'un des élémens de la pile voltaïque; ainsi, il s'opère une série de décompositions par suite de l'action galvanique. Il se forme dans le liquide une herborisation, une croissance qui annonce une action entre des parties éloignées les unes des autres de plusieurs centimètres, et

SCD Lyon 1

l'on voit que l'on ne peut plus ici invoquer l'affinité chimique.

Les sels d'étain au minimum ont la propriété de précipiter le chlorure d'or, et de donner un précipité pourpre dont nous avons déjà parlé, et que nous avons désigné sous le nom de *précipité de Cassius*.

Les sels d'étain au maximum d'oxidation se distinguent des autres en ce que, par l'acide hydrosulfurique, ils donnent un précipité d'un jaune sale, qui est pourtant analogue à l'or musif que l'on prépare par un autre procédé.

Enfin les sels d'étain au maximum ne sont pas précipités par l'eau, mais sont réduits facilement au minimum par de l'étain que l'on met dans leurs dissolutions.

L'antimoine forme avec les acides des sels blancs, qui sont toujours avec un excès d'acide ou avec un excès de base.

Les combinaisons de l'antimoine ont cela de remarquable, c'est qu'elles sont toujours précipitées par l'eau. Si l'on prend, par exemple, un

SCD Lyon 1

chlorure, on aura un liquide qui renfermera de l'acide hydrochlorique avec un peu d'antimoine, et le précipité sera un sous-sel, un oxichlorure. En le traitant par un excès d'alcali, on finit par avoir un oxide pur.

Les sels d'antimoine sont précipités par le zinc, et l'antimoine passe à l'état métallique.

Les sels d'antimoine sont aussi précipités par l'étain, et l'on peut séparer l'antimoine par ce moyen. Si l'on avait un alliage d'antimoine et d'étain, en le dissolvant et en y plongeant une lame d'étain, on précipiterait l'antimoine. On ferait la séparation très difficilement par d'autres moyens d'analyse, parce que les propriétés de ces métaux sont à peu près analogues.

Les sels d'antimoine ne sont pas précipités par le cyanoferrure de potassium. Il y a très peu de métaux qui ne le soient pas : il n'y en a que deux ou trois; ainsi ce caractère est important.

L'antimoine précipité est facile à réduire dans un creuset brasqué, et par conséquent facile à reconnaître.

SCD Lyon 1

Les sels de bismuth sont sans couleur; ils sont précipités par l'acide hydrosulfurique; mais au lieu de donner une espèce de kermès ou un précipité d'un jaune orangé, ils donnent un précipité d'un noir très intense.

Ces sels sont précipités de leurs dissolutions par l'étain, le cuivre, le zinc.

Le bismuth se reconnaît à une couleur blanche, quelquefois irisée, et à ce qu'il est très friable.

Les sels de plomb sont très faciles à reconnaître. Ils sont blancs, en général; il ne faut excepter que ceux qui sont formés par des acides colorés.

Les alcalis, mis dans des sels de plomb, donnent des précipités blancs qui ne sont pas de l'oxide pur, car l'oxide de plomb est jaune. Ces précipités sont hydratés, et l'oxide y est très divisé.

L'acide hydrosulfurique donne un précipité noir dans les sels de plomb, et la sensibilité de ce réactif est telle, que l'on peut constater la présence

SCD Lyon 1

d'un cent-millième de plomb dans une dissolution. On obtient encore une couleur foncée.

Le plomb est du petit nombre des métaux ayant la propriété de former avec l'acide sulfurique des sels insolubles. Si nous versons dans les sels de plomb un sulfate soluble, nous aurons un précipité extrêmement abondant. Ce précipité se dissoudrait dans un excès d'acide sulfurique.

Le cyanoferrure donne un précipité blanc qui paraît, lors même qu'on emploierait une grande quantité de liquide.

Les sels de plomb sont aussi précipités à l'état métallique par le zinc, l'étain, et par beaucoup d'autres métaux.

Voici une des précipitations du plomb que l'on connaît depuis long-temps sous le nom d'*arbre de saturne*, parce que le plomb était appelé *saturne* par les alchimistes.

On a mis un fil de laiton dans une dissolution de plomb. Le laiton est un alliage de zinc et de cuivre; ce n'est pas le cuivre qui agit, c'est le zinc qui produit le phénomène : voilà une véritable

SCD Lyon 1

herborisation. Lorsqu'on opère dans un grand vase, on a des lames de plomb très brillantes. Il ne faut pas sortir l'arbre de la dissolution : on serait surpris de voir la masse s'affaisser sur elle-même, et les feuilles disparaître en tombant les unes sur les autres : en les replongeant dans le liquide, elles reprendraient leur position, parce que l'action de la pesanteur est en partie balancée par l'eau qu'elles déplacent.

Les sels de plomb ont une saveur qui les fait distinguer. Cette saveur est sucrée : c'est là du moins la première impression ; mais elle est bientôt suivie d'une autre impression désagréable astringente, sans être métallique comme celle des autres métaux.

Les sels de cuivre sont encore mieux caractérisés que ceux de plomb.

Tous les sels de cuivre sont colorés en bleu quand ils sont étendus, en vert quand ils sont rapprochés ; cela a lieu surtout pour le chlorure de cuivre. Ce caractère est important, car aucun autre métal ne le présente.

SCD Lyon 1

La potasse en petite quantité donne avec le sulfate de cuivre un précipité vert, qui est un sous-sel, $\frac{1}{3}$ sulfate de cuivre. Employée en excès, il se précipite du deutoxide. Ce précipité est très soluble dans l'ammoniaque, et la colore en un bleu magnifique très intense. L'oxide de cuivre se dissout en petite quantité dans l'ammoniaque; mais il se forme ici une combinaison entre l'ammoniaque, l'acide et l'oxide de cuivre.

Le cyanoferrure de potassium donne un précipité d'une couleur très rouge qui rappelle celle du cuivre. Aucun autre métal ne donne une couleur semblable.

Le cuivre est précipité à l'état métallique par le fer et le zinc. C'est le fer que l'on emploie ordinairement pour opérer cette précipitation : le cuivre se rassemble mieux, et forme comme une enveloppe autour du métal. On peut laver cette enveloppe et en prendre exactement le poids, ce qui est utile dans les analyses. Quand on met le fer dans une dissolution de cuivre par l'acide sulfurique, ou par des acides qui ne cèdent pas

SCD Lyon 1

d'oxigène, il n'y a pas d'effervescence : le fer s'empare de l'oxigène de l'oxide du cuivre, et il ne se dissout de fer que la quantité qui peut être oxidée convenablement.

Si, au lieu de prendre le sulfate de cuivre, on prenait le nitrate, le fer, après avoir agi sur le cuivre, agirait sur l'acide et le décomposerait en partie pour s'oxider; et alors il n'y aurait plus assez d'acide pour dissoudre l'oxide formé. Ainsi quand on voudra analyser les nitrates, il faut les convertir en sulfates, en mettant de l'acide sulfurique et en chauffant.

La saveur des sels de cuivre est styptique et des plus désagréables. Quand on met un sel de cuivre sur la langue, on est sûr d'en conserver la saveur toute la journée : ces sels sont des poisons. Le sucre est un bon contre-poison; il détruit en partie les mauvais effets du cuivre.

Tous les sels de mercure au maximum ou au minimum d'oxidation, sont décomposés par l'action de la chaleur ou volatilisés : ils sont volatilisés quand ce sont des chlorures, c'est-à-dire le

SCD Lyon 1

protochlorure ou le perchlorure. Ils sont décomposés quand ce sont des nitrates, et ils donnent de l'oxigène et du mercure; ils sont même en partie décomposés quand c'est du phosphate de mercure.

Si l'on met un alcali dans les sels de mercure, il se fait un précipité qui, lorsqu'on le chauffe, dégage de l'oxigène.

Les sels de mercure donnent un précipité noir par l'acide hydrosulfurique. Ce précipité se change en cinabre, quand il est réduit en poudre impalpable.

Les alcalis donnent un précipité noir si les sels sont au minimum : ce précipité est un mélange d'oxide et de mercure. Ils donnent au contraire un précipité jaune si les sels sont au maximum d'oxidation.

Le cyanoferrure de potassium donne un précipité blanc.

Les sels d'argent sont aussi très faciles à reconnaître.

Les dissolutions de l'argent sont incolores.

SCD Lyon 1

Elles donnent un précipité noir par les alcalis. Ce précipité, mis sur les charbons rouges, passe à l'état métallique.

L'acide hydrosulfurique décompose les dissolutions d'argent, et donne un précipité noir de sulfure d'argent.

L'argent, le plomb, le mercure au minimum d'oxidation, sont les trois métaux qui donnent des sulfates insolubles. Cependant le sulfate d'argent n'est pas complètement insoluble; l'eau en dissout $\frac{1}{80}$.

Les sels d'argent sont précipités par les chlorures; ils donnent un précipité blanc caséeux, qui, exposé à la lumière, se colore en violet de plus en plus foncé. Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans l'eau et les acides. Le chlorure d'argent qui se forme ainsi est décomposé par la plupart des métaux avec lesquels on le met en contact. Le cuivre même opère cette décomposition, et fournit un moyen de l'argenter.

Le cuivre réduit aussi l'argent en dissolution dans l'acide nitrique : c'est ce qui donne le moyen

SCD Lyon 1

de purifier l'argent. On plonge une lame de cuivre dans la dissolution; les premières portions d'argent qui se précipitent sont à 1000 millièmes; les secondes retiennent un peu de cuivre, et ne seraient guère qu'à 990 millièmes. On redissout l'argent par une petite quantité d'acide nitrique, et on le réduit par le moyen du zinc ou du fer.

L'argent est même précipité de ses dissolutions par le mercure.

Le métal qui a le plus d'affinité pour l'oxigène est celui qui précipite l'autre. Si vous aviez une série de métaux rangés d'après leur affinité pour l'oxigène, vous pourriez dire : le premier précipite le second, le second précipite le troisième, et ainsi de suite.

Le mercure précipite l'argent : c'est par ce moyen que l'on obtient l'arbre de Diane, ainsi nommé, parce que l'argent était le métal de Diane.

Le platine forme, comme vous l'avez vu, des dissolutions jaunes, qui, étant desséchées, deviennent d'un rouge brun.

SCD Lyon 1

Le platine n'est pas précipité par le cyanoferrure, ce qui forme une exception et un très bon caractère.

Il est précipité par le chlorure de potassium, par l'hydrochlorate d'ammoniaque, d'où le platine s'obtient sous forme d'éponge par la calcination.

Le platine étant peu avide d'oxigène, est précipité de ses dissolutions par beaucoup de métaux, et même par l'argent.

Enfin, nous avons les dissolutions d'or, qui se reconnaissent à leur couleur jaune; elles sont précipitées par l'acide hydrosulfurique, par les sels de fer : en versant un hydrochlorate de fer au minimum, l'or est précipité à l'état métallique.

L'or donne un précipité pourpre avec les dissolutions d'étain au minimum d'oxidation.

Voilà ce que nous avions à dire sur les sels. Étant donnée une combinaison, on peut donc reconnaître d'abord à quel groupe elle appartient, puis à quel individu du groupe : ainsi nous avons donné les moyens de reconnaître les bases.

SCD Lyon 1

Nous aurions bien maintenant à considérer les corps qui, jusqu'ici, ont été l'objet de notre examen sous un point de vue général; mais quoique des généralités soient importantes, nous préférons passer sur-le-champ à l'étude bien plus importante d'une autre partie de la science : nous allons commencer ce que l'on nomme la Chimie végétale. D'ailleurs, les propriétés générales des corps que nous avons étudiés se trouvent implicitement dans tout ce que nous avons dit.

Cette partie de la science, que l'on désigne par le nom de *Chimie végétale*, comprend l'étude des végétaux sous le rapport chimique, c'est-à-dire sous le rapport des divers produits qu'ils fournissent, et en même temps sous le rapport de quelques fonctions végétales susceptibles d'être déterminées par la Chimie, mais qui sont en petit nombre : tels sont les phénomènes de la germination, de l'absorption par les feuilles...

Mais comme nous ne pourrons entrer dans aucun détail physiologique concernant les végétaux, nous remettrons, à la fin de la Chimie végétale,

SCD Lyon 1

à parler des phénomènes qu'elle peut expliquer dans la plante vivante.

Dans l'étude de la Chimie végétale, nous n'aurons pas à nous occuper de nouveaux corps simples ; il n'en existe pas d'autres pour nous que ceux que l'on vous a fait connaître dans la première partie de la science ; mais nous aurons à nous occuper des combinaisons très nombreuses formées par trois ou quatre de ces corps simples : par le carbone, l'hydrogène, l'oxigène et l'azote, que l'on trouve quelquefois dans les végétaux. Les trois premières substances sont les matériaux qui composent presque tous les végétaux et tous leurs produits.

Nous aurons à considérer, dans cette partie de la Chimie, les mêmes forces que celles dont on a parlé jusqu'à présent ; car les trois ou quatre élémens des végétaux sont soumis aux mêmes lois chimiques d'affinité que lorsque nous les examinions dans les minéraux.

Mais comme ils sont soumis à une autre force dont on ne voit, pour ainsi dire, que les effets et

SCD Lyon 1

dont on sent l'importance, nous voulons dire la puissance de l'organisation, nous la ferons entrer en considération autant que nous le pourrons.

Dans la Chimie minérale, nous avons vu le carbone, l'hydrogène, l'oxigène et l'azote donner des produits bien nombreux et bien variés; mais ces résultats ne sont rien, en comparaison du nombre et de la variété des produits qu'ils forment sous l'influence de cette puissance de l'organisation. Il faut concevoir que ces élémens, sous une telle influence, sont placés dans des circonstances qui leur permettent de se combiner d'une infinité de manières.

Ces combinaisons ont cela d'extrêmement remarquable : c'est que, quoique nous puissions connaître les proportions des élémens qui les composent, nous ne pouvons les imiter. Elles ont été formées dans les tissus des végétaux; et des moyens analogues nous manquent dans nos laboratoires pour produire les mêmes effets.

Par exemple, la nature présente l'acide oxalique dans un grand nombre de circonstances;

SCD Lyon 1

l'art le fait en grand : mais nous ne le faisons pas en réunissant directement les matériaux dont il est composé. Nous prenons le sucre, le bois pour le produire, c'est-à-dire que nous prenons les résultats de l'organisation.

Si les substances que donnent les végétaux sont diverses, les végétaux sont eux-mêmes extrêmement variés : leur nombre est considérable; il dépasse soixante mille, et cependant ils ne renferment que les trois principes dont nous avons parlé, et quelquefois l'azote. Ils diffèrent entre eux par des organisations différentes, et de ces différentes organisations résultent les diversités infinies de leurs produits.

Dans les végétaux, nous aurons premièrement à examiner leurs produits immédiats. On nomme ainsi les substances qu'ils donnent toutes formées, et qu'on n'a plus qu'à recueillir ou à extraire, et à séparer de quelques matières en mélange. Le sucre, la gomme, la résine, le ligneux, sont des produits immédiats des végétaux. En pressant un citron, on obtient un acide particulier; par cette

SCD Lyon 1

même pression, l'écorce de ce fruit donne une huile odorante. Les tissus qui restent, après avoir extrait l'acide et l'huile, sont des produits immédiats des végétaux.

Les produits des végétaux se classent comme les corps que nous avons déjà étudiés; ils présentent des acides, des bases et des corps neutres ou indifférens. Les acides n'ont pas une saveur aussi forte que celle des acides minéraux : cependant ils présentent les mêmes caractères ; ils rétablissent la couleur altérée du tournesol ; ils s'unissent avec les bases et forment des sels très remarquables. Les bases végétales ne sont connues que depuis l'année 1816; leur nombre augmente tous les jours par suite des découvertes successives : ce sont de véritables alcalis, ayant de la solubilité dans l'eau et dans d'autres dissolvans. Les corps neutres ou indifférens ont une composition qui est digne d'attention; ils contiennent de l'oxigène et de l'hydrogène dans les rapports qui forment l'eau. On les divise en quatre séries : en substances inflammables, ce qui comprend deux séries, corps

SCD Lyon 1

gras et huiles volatiles; en matières colorantes, en matières azotées, comme le *gluten*. Voilà les quatre divisions de ces corps neutres.

L'analyse des produits immédiats des végétaux est une partie très importante de la Chimie végétale : c'est par là qu'il faut commencer. Quand cette science offre le moyen d'obtenir isolément un produit immédiat, l'étude en est très avancée; mais il n'est quelquefois pas facile de séparer les substances végétales les unes des autres. La Chimie ne donne pas de principes assez généraux sur cet objet pour pouvoir être exposés ici; nous nous bornerons à exposer les procédés particuliers à chacune d'elles à mesure que nous les passerons en revue. Mais les divers produits immédiats ayant des élémens communs, le carbone, l'hydrogène, l'oxigène, on conçoit qu'ils doivent avoir des principes d'analyse communs. C'est par l'exposé des méthodes d'analyse employées pour déterminer les proportions des élémens des végétaux, que nous allons débuter.

Les anciennes méthodes d'analyse étaient très

SCD Lyon 1

défectueuses. On distillait les plantes, et il y en a très peu qui n'aient pas été distillées : malheureusement tous ces travaux sont en pure perte, et ne laissent que des regrets pour la science.

Depuis une vingtaine d'années, on emploie des moyens très simples et très exacts que l'on a variés, mais qui reviennent toujours à un même résultat final.

Vous sentez que pour connaître les proportions dans lesquelles les élémens entrent dans une matière végétale, le mieux serait d'avoir séparément chacun de ces élémens. Cependant si, au lieu des élémens, on obtenait des composés dont la nature fût parfaitement connue, on comprend que, par ce moyen, on pourrait aussi avoir l'analyse de la substance végétale. Je suppose qu'un corps contienne du carbone, de l'hydrogène, de l'oxigène et de l'azote, et qu'on me propose d'évaluer la quantité de chaque principe : si je puis avoir avoir le carbone seul, par exemple, il n'y aura certainement pas de meilleur moyen d'analyse; mais si je vous donne la quantité d'a-

SCD Lyon 1

cide carbonique que le corps peut former, j'aurai, en ce qui concerne le carbone, une analyse aussi exacte que si je l'eusse isolé, puisque nous connaissons les proportions de carbone qui entrent dans l'acide carbonique.

Quant à l'hydrogène, si, au lieu de vous le donner, je vous donne la quantité d'eau qu'il peut former, mon analyse sera également complète, puisque vous savez combien il entre d'hydrogène dans l'eau. Les mêmes observations s'appliquent à l'oxigène. Relativement à l'azote, on peut l'avoir isolément.

Dans l'analyse végétale, il faut chercher à avoir des produits gazeux plutôt que des produits solides, parce que, par les produits gazeux, on arrive à un plus grand degré de précision.

Le but que l'on doit donc se proposer, c'est de transformer les élémens des végétaux, le carbone en acide carbonique, l'hydrogène et l'oxigène en eau, d'avoir l'azote seul, et de recueillir exactement ces produits. Ce but a été atteint par les moyens d'analyse qui ont été proposés depuis

SCD Lyon 1

vingt ans. Voici celui qui, le premier, a été mis en pratique.

On mélange la substance végétale avec du chlorate de potasse, et l'on détermine bien les proportions du mélange; on le soumet ensuite à l'action d'une chaleur assez élevée pour qu'il prenne feu. Il brûle rapidement, et même avec détonation, et l'on recueille les gaz que cette combustion produit.

Pour exécuter convenablement cette combustion, on opérait dans un tube de verre d'une certaine longueur et d'une certaine force; il était fermé à sa partie inférieure. A sa partie supérieure s'adaptait une espèce d'entonnoir, qui, par le moyen d'un robinet, laissait passer le mélange sous la forme de boulettes, sans laisser échapper de matières gazeuses. Un peu au-dessus du milieu du tube, un autre tube recourbé était soudé et allait plonger dans le mercure, sous des cloches ou des éprouvettes dans lesquelles on recueillait les gaz. On chauffait le tube à sa partie inférieure par la lampe à l'esprit-de-vin, et l'on

SCD Lyon 1

introduisait une boulette du mélange, puis une seconde, puis une troisième, etc. Par ce moyen, on chassait d'abord l'air qui était dans l'appareil, et on le remplaçait par les gaz que donnait la combustion. Quand tout était ainsi disposé, on introduisait des poids bien connus du mélange toujours en boulettes, et l'on recueillait exactement les matières gazeuses, résultat de l'inflammation. Enfin, on mesurait et l'on analysait ces gaz.

La combustion qui s'opère dans ce tube est extrêmement rapide : M. Berzelius avait cherché le moyen de la ralentir.

Au mélange de la substance végétale et du chlorate de potasse, il ajoutait du sel marin, du sable, et le mélange brûlait par parties et ne faisait plus explosion que dans l'endroit chauffé. En mêlant à la poudre du sable, elle ne s'enflammera que dans l'endroit sous lequel vous aurez mis le feu, et la combustion aura lieu de proche en proche, et non en masse.

Ce procédé est excellent pour toutes les ma-

SCD Lyon 1

tières qui ne contiennent pas d'azote. On a trouvé depuis une méthode, qui s'applique également aux matières végétales et aux matières animales. Cette méthode est fondée sur l'emploi de l'oxide noir de cuivre, oxide que l'on peut se procurer en grande quantité en décomposant le nitrate de cuivre par l'action de la chaleur, ou en précipitant le sulfate de cuivre par la potasse en excès. Il est plus simple de l'obtenir par la décomposition du nitrate, et pour n'avoir pas d'inquiétude sur la présence de l'acide, de le soumettre à une température rouge.

Cet oxide noir de cuivre réunit plusieurs avantages.

On connaît les proportions d'oxigène qu'il renferme. Il n'absorbe pas l'acide carbonique qui se forme dans la combustion; il ne réduit pas l'acide carbonique en lui enlevant son oxigène. Il ne faut pas une chaleur trop élevée pour lui enlever l'oxigène; il ne le cède pas non plus à une température basse. Si l'oxide se réduisait à une température trop modérée, il s'échapperait de l'oxigène

SCD Lyon 1

sans être combiné avec le carbone, et il y aurait formation de gaz nitreux : s'il ne se réduisait qu'à une température trop élevée, il y aurait formation d'oxide de carbone. A la chaleur nécessaire pour réduire cet oxide, il y a formation d'acide carbonique que l'on recueille en entier. Enfin on trouve beaucoup d'oxigène dans l'oxide noir, car il en contient le cinquième de son poids.

Il présente cependant un inconvénient : c'est qu'étant exposé à l'air, il absorbe une petite quantité d'humidité ; il est hygrométrique. On remédie à cet inconvénient en le desséchant, en le soumettant à une chaleur de 150°.

Parce qu'il présente beaucoup d'avantages, on se sert donc de l'oxide noir de cuivre. Voici comment.

La première chose à faire, c'est de prendre un poids déterminé de la matière qu'on veut analyser. On n'opère ordinairement que sur un, ou deux décigrammes.

On s'assure ensuite si la matière est azotée ou si elle ne l'est pas : si elle n'est pas azotée, il ne

SCD Lyon 1

se dégagera que de l'acide carbonique pur; car l'hydrogène forme de l'eau avec l'oxigène de la matière végétale ou du cuivre, et le carbone donne de l'acide carbonique.

Si la matière est azotée, ce qui se dégagera sera un mélange de gaz acide carbonique et de gaz azote.

On ne s'occupe pas, dans cette première épreuve, de la quantité des gaz, mais de leur présence.

On mêle 2 décigrammes de la substance à analyser, avec 25 à 30 grammes d'oxide de cuivre : on met ce mélange dans un tube, qui est placé horizontalement sur une grille ou sur une lampe à l'esprit-de-vin; on tasse peu pour que les gaz puissent s'échapper. A ce tube, on en adapte un autre avec un bouchon de liége, et ce second tube va, étant recourbé, plonger dans le mercure et se redresser sous des éprouvettes. On chauffe également le mélange avec des charbons : la lampe à l'esprit-de-vin chauffe moins bien; aussi je ne l'emploie pas, et l'on re-

SCD Lyon 1

cueille les gaz dans plusieurs petites éprouvettes.

Les gaz qui s'échappent étant recueillis, on introduit sous l'éprouvette de la potasse : elle absorbe l'acide carbonique. Si l'absorption est complète, c'est qu'il n'y a que de l'acide carbonique ; si l'absorption est incomplète, l'acide carbonique est soustrait par la potasse, et ce qui reste est l'azote, ce dont on peut d'ailleurs s'assurer.

Dans cette opération, le cuivre est réduit : son oxigène s'est uni au carbone pour donner l'acide carbonique, et à l'hydrogène pour donner de l'eau. Quant à l'eau, nous ne nous en occupons pas ici ; c'est d'une autre manière qu'on détermine la quantité qui en a été formée.

On peut chauffer le tube, comme je vous ai dit, avec la lampe à l'esprit-de-vin, ou avec des charbons enflammés : je donne la préférence aux charbons, et j'emploie des grilles disposées sous les tubes. Avec la lampe, on ne chauffe que dans un endroit ; avec les charbons, on chauffe partout où l'on veut. On doit prendre garde, dans

SCD Lyon 1

tous les cas, de chauffer de manière à faire rougir le tube.

L'opération que nous venons de décrire dure 10 minutes, pour avoir un résultat décisif.

Maintenant, pour mesurer le volume des gaz qui se dégagent, voici l'appareil que l'on emploie. Je mets la substance soumise à l'analyse et bien pesée dans un tube de verre : j'en mets, je suppose, 2 décigrammes, avec 25 à 30 grammes d'oxide noir de cuivre. Le tube est placé horizontalement sur une grille en fer destinée à recevoir des charbons : l'une des extrémités du tube est fermée; à l'autre on adapte avec un bouchon un tube d'un moindre diamètre, qui, par une double courbure, va plonger dans le mercure et se relever dans une éprouvette. Le vase qui contient le mercure est beaucoup plus haut que large. On chauffe avec les charbons; l'air qui est contenu dans l'appareil s'échappe, avant qu'on ait réuni ces deux tubes par le bouchon.

Quand cet air est échappé, on joint les deux tubes en enfonçant le bouchon. Il y a un petit

SCD Lyon 1

volume d'air qui reste : on établit le mercure de niveau, c'est-à-dire qu'on met le mercure du dehors à la même hauteur que celui qui est dans l'éprouvette ; on note exactement la division que donne l'éprouvette. Supposons qu'elle marque quinze divisions : on consulte le thermomètre et le baromètre. On chauffe l'appareil ; il va se produire du gaz que nous savons être, d'après la première expérience, du gaz acide carbonique. Le gaz se rend dans l'éprouvette, le mercure se déprime, et l'on soulève doucement à mesure que la dépression a lieu. Il ne faut pas qu'il y ait dépression au vide ; mais on est sûr que ni l'un ni l'autre ne se fait quand le mercure est de niveau. Un nuage blanc que l'on aperçoit dans l'éprouvette est de l'eau, dont on ne s'occupe pas ici. Quand l'opération sera terminée, le refroidissement condensera les gaz qui sont dans le tube où était le mélange, et il se fera un vide ; aussi une portion des gaz repassera de l'éprouvette dans ce tube.

L'appareil est bientôt refroidi. On ramène le

SCD Lyon 1

mercure au niveau, et l'on mesure le volume du gaz. On trouve, je suppose, 62 divisions; mais comme il y en avait 15 d'air, il s'ensuit qu'il reste 47 divisions d'acide carbonique. Nous nous sommes assurés par l'opération précédemment décrite qu'il n'y avait que de l'acide carbonique et de l'eau.

On a donc le volume de l'acide carbonique; on a la pression, la température; on fait les corrections qu'elles exigent; on fait également la correction de l'humidité, et l'on a exactement la quantité d'acide carbonique, et partant de carbone qu'il y a dans la substance soumise à l'analyse.

Nous verrons dans la prochaine séance les moyens de mesurer l'oxigène, l'hydrogène et l'azote.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

Chimie Organique.

= Acide oxalique .... C^2O^3
Acide crocomique ..... C^5O^4
Acide mellitique ..... C^4O^3
Acide acétique ..... $C^4H^3O^3 + HO$
Acide formique ..... C^2HO^3
Acide lactique ..... $C^6O^6H^6 + HO$
Acide tartrique ..... $C^4H^2O^5 + HO$
Acide pyrotartrique ..... $C^5H^3O^3$
Acide citrique ..... $C^4H^2O^4 + \frac{4}{3}HO$
Acide racenique ..... $C^4H^2O^5 + 2HO$
Acide malique ..... $C^4H^2O^4 + HO$
Acide maleique ou pigomal ... $C^4HO^3 + HO$
Acide paramaleique ..... $C^4HO^3 + HO$
Acide oxalhydrique ..... $C^4H^3O^6$
Acide Succinique ..... $C^4H^2O^3 + HO$
Acide Benzoïque ..... $C^{14}H^5O^3 + HO$
Acide mucique ..... $C^6H^5O^8$
Acide Tannique ..... $C^{18}H^8O^{12}$
Acide Gallique ..... $C^7O^5H^3 + HO$
Acide pyro gallique
Acide métagallique
Acide ellagique. $C^7H^2O^4$

Acide acétique. p. 14.

fermentat. acide
Décomposit. putride.
Sève.
S'obtient par la distillation du vinaigre
liquide à 20°.
Solide à 17°.
odeur très forte.
Volatil à 119° Phénom. de l'ébullition.
tube rouge $\frac{1}{20}$. – résiste longtemps (se forme à la tempér. de distillation des mat. végétales)

$C^4H^3O^3 + HO$

Sels anhydres.
très soluble. – max. de densité $C^4H^3O^3 + HO + 3HO$

acétate SO^3 étendu. pour 2 raisons
2 procédés pour le concentrer. Distillat. froid.

Acétates.

Tous solubles. Ceux d'argent et de mercure au minimum — très tous décomposés par le feu. ils se forment carbonates.

Acétate de potasse excessivt. soluble et déliquescent.
résiste à une haute température ~~tous~~ foliée de tartre

SCD Lyon 1

Acétate d'Ammoniaque. Esprit de Mendererus

Acétate de Plomb Litharge et acide acétique que l'on fait bouillir — acétate $\frac{1}{3}$ Sel de Saturne.
Ceruse Procédé de Mr. Roard. — Procédé Hollandais. —

Acétate neutre de cuivre cristaux de Vénus.

Sels de cuivre colorent la flamme en verre. L'acétate de cuivre brûle en donnant une flamme bleue.
Verdet ou vert-de-gris acétate de cuivre.

Action de la chaleur sur les acétates

Avec acétate d'argent acide acétique.
avec acétate de potasse, de baryte pyroacétique.

Pyroacétique. volatil inflammable

Acide acétique $C^4H^3O^3$
acide pyroacétique C^3H^3O.

UNIVERSITAIRE DE LYON

SCD Lyon 1

23e LEÇON. — 27 JUIN 1828.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS
DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Manière de déterminer la quantité d'eau dans l'analyse des substances végétales par l'oxide de cuivre. — Il faut pour cela qu'elles soient anhydres. — Procédé de Saussure pour l'analyse des matières végétales. — Il ne peut être employé. — Procédé du docteur Prout, analogue à celui de Saussure. — Action de la chaleur sur les substances végétales et les substances animales. — Action de l'acide sulfurique. — De l'acide nitrique. — Action de l'eau. — De l'alcool. — De l'éther. — Acides végétaux. — Acide acétique. — Ses mélanges avec l'eau n'ont pas toujours la densité moyenne des principes qui les forment. — Sa préparation en décomposant un acétate par l'acide sulfurique. — On le concentre par l'action du froid et la distillation. — Diverses sources de l'acide acétique. — Acétates. — Leurs caractères génériques. — Acétate de potasse. — Se décompose difficilement par la chaleur. — Peut éprouver la fusion ignée. — Préparation de l'acétate. — Bi-acétate de potasse. — Acétate de soude. — De chaux. — D'ammoniaque. — D'alumine employé pour les toiles peintes. — Acétate de plomb. — Sa préparation par la litharge et le plomb. — $\frac{1}{3}$ acétate. — Il

SCD Lyon 1

sert à préparer du blanc de plomb. — Cette céruse est plus belle que celle que l'on fait par le procédé hollandais. — Préparation par ce dernier procédé. — $\frac{1}{3}$ acétate de plomb. — Acétate de cuivre. — $\frac{1}{2}$ acétate ou *vert-de-gris*. — $\frac{1}{3}$ acétate. — Acétate de mercure. — D'argent. — Action de la chaleur sur les acétates. — Esprit pyro-acétique que donnent certains acétates.

Dans la dernière séance, nous avons exposé la méthode la plus sûre et la plus prompte que l'on puisse employer pour analyser les substances végétales et animales. Cette méthode consiste à les traiter par l'oxide de cuivre, et à recueillir les produits, qui sont de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote. Nous avons montré comment on s'assurait de la présence de l'azote, et comment on déterminait la quantité d'acide carbonique donné par une substance qui ne contenait pas d'azote.

Il faut déterminer aussi la quantité d'eau qui est produite; pour cela, on peut s'y prendre de plusieurs manières. On cherche la perte en poids que le tube qui contient le mélange a éprouvée : de cette perte on retranche le poids du gaz acide

SCD Lyon 1

carbonique obtenu, et l'on a le poids de l'eau. Mais si vous avez fait une erreur sur l'acide carbonique, la quantité d'eau en sera affectée ; pour éviter cet inconvénient, il vaut mieux recueillir l'eau. On fait passer les gaz donnés par la matière végétale ou animale à travers un corps qui s'empare de l'humidité, à travers du chlorure de calcium, par exemple. Voici comment se fait cette opération.

Au tube qui contient le mélange on soude un autre tube ; il ne faut pas les joindre par un bouchon de liége, il retiendrait un peu d'humidité. M. Berzelius se sert du caoutchouc ou gomme élastique pour les réunir. Dans le second tube on a mis du chlorure de calcium. Les choses étant ainsi préparées, on chauffe ; on conduit l'opération le plus lentement possible. L'augmentation du poids du chlorure de calcium est la quantité d'eau donnée par le mélange, ce qui sert à déterminer exactement la quantité d'hydrogène contenue dans la substance soumise à l'analyse. Comme on pourrait craindre que toute

SCD Lyon 1

l'humidité ne passât pas à travers le sel déliquescent, on met l'extrémité libre du tube qui le contient en communication avec la machine pneumatique, et l'on force aussi les gaz aqueux et autres à passer à travers le chlorure de calcium.

Vous voyez que, dans cette opération, le sel déliquescent ne peut fixer que l'eau; qu'il ne peut retenir l'acide carbonique ni l'azote; qu'ainsi son augmentation de poids est exactement causée par l'eau dont il s'est emparé.

Dans les analyses des végétaux ou des matières animales, on peut obtenir l'azote seul. On peut connaître la quantité de carbone par celle de l'acide carbonique qui est produit; la quantité d'hydrogène, par l'eau absorbée par le chlorure de calcium. La quantité d'oxigène doit donc être la différence des poids réunis de l'hydrogène, du carbone et de l'azote au poids de la substance que l'on analyse. L'oxigène peut se déterminer encore autrement. On sait combien il entre d'oxigène dans l'acide carbonique et dans l'eau; on com-

SCD Lyon 1

pare ces quantités d'oxigène à celle qu'a fournie l'oxide de cuivre; la différence est l'oxigène de la substance analysée.

Dans tout ceci, il faut admettre que la matière végétale ou animale est anhydre. Si elle était hydratée, on obtiendrait par le procédé que nous venons d'exposer, non-seulement l'eau formée par l'hydrogène de la substance végétale ou animale, mais encore l'eau qui constituait l'hydrate. Si l'on prenait, par exemple, le bois dans l'état où il se trouve ordinairement, vous auriez l'eau hygrométrique qu'il renferme. Il faut dessécher les substances avant de les soumettre à l'analyse.

Les procédés d'analyse que nous venons de faire connaître sont généralement employés; cependant il y en a d'autres. M. de Saussure ayant eu à analyser des substances huileuses, a mieux aimé employer le gaz oxigène lui-même, que l'oxide noir de cuivre. Au lieu de chauffer également partout, il ne chauffait que par un bout; par le vide fait dans son appareil, il calculait la

SCD Lyon 1

quantité d'oxigène qui avait été absorbée. Quand l'hydrogène s'unit à l'oxigène, il y a diminution de volume; mais quand l'oxigène s'unit au carbone, il le dissout sans changer de volume. On peut absorber l'acide carbonique; quoi qu'il en soit, ce procédé est peu praticable.

Le docteur Prout a dernièrement employé un procédé qui revient à celui de M. de Saussure. Il consiste à mêler la substance avec l'oxide de cuivre, et à brûler dans le gaz oxigène. Par la diminution du gaz, il voit s'il y a de l'hydrogène ou s'il n'y en a pas, parce que le carbone ne change pas le volume de l'oxigène qui l'absorbe. Cependant, si dans la substance les proportions d'oxigène et d'hydrogène étaient semblables à celles de l'eau, il n'y aurait pas de diminution dans le gaz oxigène de l'appareil : il ne peut y avoir changement de volume que par l'hydrogène, qui, dans la matière végétale, excède les proportions de l'eau.

Toutes les méthodes diverses que l'on a employées n'ont servi qu'à confirmer l'inexactitude

SCD Lyon 1

des résultats donnés par celle où l'on emploie l'oxide de cuivre, et comme elles sont toutes plus compliquées que cette dernière, elles lui laissent l'avantage.

Les substances végétales, en raison des principes communs qu'elles renferment, doivent offrir des propriétés communes lorsqu'on les traite par divers agens. Cependant, cette action n'est pas si semblable que l'on puisse considérer les résultats que l'on obtient comme tout-à-fait analogues : il y a bien des classes de substances qui se comportent de la même manière; mais on ne peut rien dire de général à cet égard. L'action de la chaleur est celle qui offre le plus d'analogie dans les résultats, quoiqu'ils diffèrent encore entre eux selon la nature des végétaux. Que l'on distille du bois et de l'huile, on aura des produits différens; mais si l'on chauffe de manière à décomposer toute la substance végétale, on obtient alors de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone, de l'hydrogène carboné, et quelquefois de l'azote.

SCD Lyon 1

Les substances végétales et animales donnent des produits différens par la distillation.

Je prends du papier ou du bois, je le distille; j'obtiendrai d'abord de l'eau : c'est de l'eau hygrométrique. A mesure que la chaleur augmentera, les principes réagiront les uns sur les autres; j'obtiendrai des gaz qui renfermeront de l'acide carbonique et des gaz inflammables. Si la température est très élevée, il se forme de l'oxide de carbone qui se mêle à l'hydrogène. J'obtiendrai encore une eau acide (l'acide acétique : c'est un résultat constant; il n'y a d'exception que pour les corps gras), et en même temps une matière huileuse composée de deux substances, l'une volatile, qui donne de l'odeur, et l'autre plus fixe, que l'on désigne par le nom de *goudron*. Elle est noire, acide, parce qu'elle est mêlée avec l'acide acétique. Sa quantité est variable selon les divers végétaux : le bois en donne beaucoup.

Le goudron se dissout dans l'acide, et se mêle aux gaz qui s'échappent. L'odeur empyreuma-

SCD Lyon 1

tique est due à l'huile volatile; cette odeur est celle que donne le papier qui brûle, et celle de la suie.

Si la substance que l'on distille est de nature animale, les produits sont différens : il se dégage de l'acide carbonique, des gaz inflammables, du carbonate d'ammoniaque; ces produits sont accompagnés d'une matière grasse qui n'est plus du goudron, et dont l'odeur est fétide et tenace, car communiquée aux habits, elle dure plusieurs jours. Le carbonate d'ammoniaque et l'huile animale, voilà les produits qui distinguent les substances animales des substances végétales.

On me donnerait un tissu formé avec du coton, de la soie ou de la laine, que je le reconnaîtrais. Je prendrais un fil du tissu, je le présenterais à la flamme d'une chandelle; s'il bouillonne et donne une odeur fétide, c'est de la laine ou de la soie : je prendrais un autre fil; s'il me donne l'odeur du papier qui brûle, j'en conclus que c'est une matière végétale.

Les distillations dont nous venons de parler

SCD Lyon 1

se font dans des cornues de grès, et l'on reçoit les produits dans des flacons.

Parmi les substances à l'action desquelles on peut soumettre les substances végétales, nous citerons les acides; mais leur action, qui est variée, offre peu d'intérêt; il n'y a que celle des acides sulfurique et nitrique qui mérite d'être examinée. Il est bon de savoir que l'acide sulfurique, quand on le met avec une substance végétale, la charbonne très facilement, surtout si son action est aidée par celle de la chaleur, quoiqu'il charbonne même à froid. Il détermine la combinaison de l'hydrogène et de l'oxigène du végétal, pour former de l'eau avec laquelle il a beaucoup d'affinité, et le charbon qui reste étant très divisé, colore l'acide. L'acide sulfurique, en même temps qu'il provoque la combinaison de l'hydrogène et de l'oxigène, cède une partie de son oxigène, passe à l'état d'acide hyposulfurique, et se combine avec les bases contenues dans le végétal pour former des sels.

L'acide nitrique attaque toutes les substances

SCD Lyon 1

végétales; par suite de son action, il y a formation d'eau, dégagement de gaz nitreux et d'acide carbonique. Il produit le même effet que l'oxide de cuivre, puisque, comme lui, il cède son oxigène.

On remarque que généralement, dans la décomposition des substances végétales comme dans celle des autres substances, ce sont toujours les produits les plus stables qui se forment; or, rien n'étant plus stable que l'eau et l'acide carbonique, c'est pour cela qu'on les obtient. On peut bien, par la chaleur, obtenir des végétaux de l'acide oxalique, de l'acide malique; mais en continuant l'action de la chaleur sur ces acides et en l'élevant, ils finissent par se réduire eux-mêmes en eau et en acide carbonique.

L'acide nitrique change les corps gras en acides.

Quant aux oxides, leur action à froid est nulle; ce n'est qu'à chaud qu'ils altèrent les substances végétales. Tous les oxides peuvent être employés pour analyser les végétaux, mais avec moins de précision que par l'oxide de cuivre.

SCD Lyon 1

Nous avons aussi à examiner l'action de l'eau et d'autres dissolvans. L'eau pénètre les végétaux, les gonfle : elle agit aussi comme dissolvant sur un grand nombre de matières, sur le sucre, la gomme, etc.

Lorsqu'une matière végétale est en dissolution dans l'eau, la cohésion des molécules est détruite, et elles peuvent se prêter à d'autres combinaisons : voilà pourquoi les matières végétales en dissolution fermentent. A l'état sec, elles résistent à toute décomposition.

L'eau contenant de la gomme, du sucre, décompose ces substances dans un temps plus ou moins long : elle favorise aussi la décomposition des matières animales. Il faut dessécher les substances animales pour les conserver.

L'alcool et l'éther sont des dissolvans dont nous ferons usage pour analyser les végétaux. Les composés végétaux ne permettent pas d'employer les acides forts, comme l'acide sulfurique, l'acide nitrique : l'alcool et l'éther n'ont aucun inconvé-

SCD Lyon 1

nient, et ne déterminent pas de nouvelles combinaisons.

Je n'en dirai pas davantage sur cette action générale des divers corps sur les végétaux. Nous allons tout de suite nous occuper de l'étude d'une classe de matières végétales que nous avons signalée. Nous avons distingué dans les végétaux des acides, des bases et des corps neutres : ce sont d'abord les acides que nous allons examiner.

Les acides végétaux, comme les acides minéraux, sont aigres, rougissent les couleurs bleues végétales, et s'unissent avec des bases. Ils se comportent encore comme les acides minéraux avec l'électricité. Si l'on soumet un sel formé par un acide végétal à l'action de la pile galvanique, l'oxide se rendra au pôle positif ou vitreux, la base au pôle négatif ou résineux.

On compte plus de trente acides végétaux ; mais il y en a quelques-uns dont l'existence n'a pas été bien constatée, et d'autres qui n'ont aucun usage : nous ne parlerons que des plus importans.

SCD Lyon 1

Le plus important de tous est, sans contredit, l'acide acétique. Il se forme dans beaucoup de circonstances : dans la fermentation acide, dans la décomposition des végétaux par l'action de la chaleur, dans leur décomposition putride. Il se trouve dans leur sève, combiné avec les alcalis; il est répandu partout, et présente un grand intérêt.

Tout le monde connaît le vinaigre; et bien, le vinaigre n'est que l'acide acétique combiné avec quelques autres principes végétaux : c'est ordinairement du vin aigri, contenant du tartre et une matière colorante. Si l'on soumet le vinaigre ordinaire à la distillation, on a du vinaigre plus pur; mais l'acide serait faible. On est parvenu à lui enlever son eau, et même à ne lui laisser que celle nécessaire à sa composition. L'acide acétique, dans son état de pureté, se présente sous forme liquide à la température de 20°; mais il devient solide à une température de 17°, ou plutôt de 16°,7. Il cristallise en lames; son odeur est extrêmement forte. Cette odeur est déjà

SCD Lyon 1

sensible dans le vinaigre ; celle de l'acide acétique est insupportable, sans être désagréable. Quand il est à son maximum de pureté, il a une densité égale à 1,0629 à la température de 16°, d'après Thomson.

Cet acide, qui est volatil, l'est cependant moins que l'eau : il bout à la température de 119°,3, et alors il présente les phénomènes de l'ébullition de l'eau, et n'éprouve aucune décomposition. Il résiste même à une assez haute température sans se décomposer ; mais si on le fait passer à travers un tube rouge, une partie, un vingtième, se décompose, et il faudrait le faire passer vingt fois pour le décomposer en totalité. Comme il est produit pendant la distillation des matières végétales, distillation qui n'a lieu qu'à une température élevée, il faut qu'il résiste à cette chaleur sans se décomposer.

Dans l'état cristallin, l'acide acétique n'est pas anhydre : il contient une proportion d'eau. Il renferme du carbone, de l'oxigène et de l'hydrogène dans les rapports suivans : 3 atomes d'hydrogène,

SCD Lyon 1

3 atomes d'oxigène, 4 atomes de carbone. Le poids équivalent de cet acide est.... 6,43287

3 atomes d'hydrogène égalent 0,37438
3 atomes d'oxigène..... 3
4 atomes de carbone..... 3,05748.

Ces nombres réunis donnent le poids de l'atome de l'acide acétique sec.

En ajoutant à ce poids celui d'un atome d'eau, on a le poids de l'atome de l'acide hydraté.

L'eau est essentielle à la composition de l'acide acétique ; il ne l'abandonne que quand il se combine avec les bases : il forme des sels anhydres.

Cet acide a été analysé par le procédé général dont nous avons parlé. On analyse l'acide lui-même, ou un sel qu'il forme. Quand on fait l'analyse d'un acide, il faut en connaître le poids atomistique, ce qui est facile : on unit, par exemple, l'acide acétique au plomb; on connaît le poids du plomb ; on prend celui du sel, et l'on peut avoir ensuite celui de l'acide.

L'acide acétique est susceptible de se mêler

SCD Lyon 1

avec toutes sortes de proportions d'eau; mais dans cette combinaison sa densité n'augmente pas, en raison de la quantité d'eau qu'il contient. Il y a un point où il est à son maximum de densité : c'est lorsque ce mélange est formé de 1 atome d'acide hydraté et de 3 atomes d'eau, ou bien de 1 atome d'acide sec et de 4 atomes d'eau; car 1 atome d'acide hydraté est égal à 1 atome d'acide sec, plus 1 atome d'eau.

La densité de l'acide hydraté ou de l'acide ayant 1 atome d'eau, est égale à 1,06296.

Quand l'acide contient 1 atome d'acide hydraté et 3 atomes d'eau, ou 1 atome d'acide sec et 4 atomes d'eau, la densité est de 1,07139.

En ajoutant de l'eau, la densité diminue. 1 atome d'acide sec, plus 7 proportions d'eau, donnent un acide dont la densité est de 1,06349, sensiblement la même que celle de l'acide dans son état de pureté ou n'ayant que 1 atome d'eau.

Mesurer la densité d'un acide liquide n'est donc pas toujours mesurer sa force; en général, le meilleur moyen pour déterminer la force d'un

SCD Lyon 1

acide est de chercher la quantité de base qu'il absorbe. La quantité d'alcali nécessaire pour saturer un acide est la mesure de sa force.

La préparation de l'acide acétique n'est pas très facile : il faut supposer que l'on ait un acétate pour l'obtenir. Cependant on peut parvenir à l'avoir à un assez grand degré de concentration en employant l'acide fourni par l'acescence du vin : il faut le faire geler dans des vases fermés; l'eau se gèle la dernière. On l'expose ensuite à un froid plus intense, et l'on parvient à le concentrer; mais on n'arrive jamais à l'avoir avec un seul atome d'eau.

La meilleure manière de l'avoir pur est de décomposer un acétate par l'acide sulfurique, contenant une certaine quantité d'eau. Si l'on employait de l'acide sulfurique trop concentré, il décomposerait l'acide pour que son hydrogène et son oxigène fissent de l'eau dont il s'emparerait. Il faut d'ailleurs que l'acide acétique libre puisse prendre de l'eau; il n'est anhydre que dans ses combinaisons avec les bases.

SCD Lyon 1

On a deux procédés pour le concentrer : on le distille, ou on l'expose au froid. En l'exposant au froid, l'acide cristallise, et l'on a une eau-mère. Par la distillation, en conduisant convenablement la chaleur, l'eau qui bout à 100° passera la première, puisqu'il faut 119° pour faire bouillir l'acide. Que l'on prenne 2 à 3 litres de vinaigre, qu'on les soumette à la distillation : la première partie du liquide qui passera sera très faible, la deuxième moins faible, la troisième encore moins ; les dernières parties que l'on obtiendra seront de l'acide assez concentré. Il ne faut pas chauffer de manière à décomposer le résidu qui est dans la cornue.

L'acide acétique provient de diverses sources, de l'acescence des liqueurs spiritueuses, de la distillation des substances végétales, etc. ; mais, dans tous les cas, il est toujours le même.

Nous allons examiner les acétates. Ici, nous ne suivrons pas la même méthode qui nous a guidé dans l'étude de la Chimie minérale : en parlant d'un acide, nous parlons en même temps

SCD Lyon 1

des sels qu'il forme. C'est d'ailleurs ainsi que procèdent M. Thénard et tous les chimistes.

Les acétates ont des caractères qui les distinguent très bien.

Ils sont tous solubles : ceux d'argent et de mercure au minimum le sont très peu.

Ils sont décomposés par le feu. C'est ce qui arrive pour tous les sels végétaux qui sont changés en carbonates.

Quand on verse sur un acétate de l'acide sulfurique concentré, il s'en exhale aussitôt une odeur piquante, agréable, d'acide acétique.

Voyons les espèces.

L'acétate de potasse cristallise très difficilement; parce qu'il a une grande solubilité; il prend la forme de lames ou de prismes en le cristallisant lentement. Il est si soluble, que l'eau en prend plus que son poids à la température ordinaire. A l'air, il est déliquescent : on pourrait l'employer en place du chlorure de calcium; peut-être dessécherait-il plus complètement les gaz. Il est soluble dans l'alcool.

SCD Lyon 1

On l'appelait autrefois *terre foliée de tartre.*

Quand on l'expose à l'action de la chaleur, il fond et peut subir une température assez élevée sans se décomposer. J'ai déjà dit d'une manière générale, en parlant des sels formés par la potasse, que l'affinité de cette base pour les acides était telle, qu'elle les conservait le plus longtemps possible et les soustrayait à la décomposition : par cette raison, l'acétate de potasse supporte, sans se décomposer, une chaleur qui va jusqu'au rouge obscur. Cela n'arriverait pas à l'acétate de chaux. La soude, qui a aussi beaucoup d'affinité pour les acides, se comporte comme la potasse.

Quand on distille l'acétate de potasse avec le deutoxide d'arsenic, il donne des produits volatils extrêmement fétides.

Pour former l'acétate de potasse, on prend de l'acide acétique que l'on sature de potasse. Il n'est pas nécessaire de se servir d'acide acétique distillé. Dans l'acide obtenu par distillation, il y a toujours une portion de la matière qui est char-

SCD Lyon 1

bonnée et entraînée par l'acide, et cet acide donnerait un sel moins blanc. On peut décolorer, il est vrai, le sel en le faisant passer sur du charbon de matière végétale, ou mieux encore sur du charbon de matière animale.

L'acide acétique est susceptible de se combiner avec les bases en diverses proportions : avec la soude, la potasse, il peut former des bi-sels, ou des sels qui renferment deux proportions d'acide. Le bi-acétate de potasse cristallise mieux.

L'acétate de soude cristallise très bien en longs prismes striés; il est peu altérable à l'air, et n'effleurit pas comme les sels à base de soude formés par les acides minéraux. L'eau en dissout le tiers de son poids : 100 parties en prennent 33 parties. Par l'action de la chaleur, il pourrait être purifié s'il contenait une matière étrangère; mais il se décomposerait à une chaleur très forte Ce sel contient 6 proportions d'eau. Sur les charbons, il éprouve d'abord la fusion aqueuse; il se dessèche ensuite, puis il passe à la fusion ignée.

SCD Lyon 1

Je ne parlerai pas des acétates de baryte et de strontiane.

Je parlerai de l'acétate de chaux, parce qu'il se présente dans les arts. On l'obtient difficilement sous forme cristalline, et jamais en belles formes régulières. Par l'évaporation spontanée, il donne des choufleurs ou bien des aiguilles très fines, très longues, comme des fils, et qui ont un aspect soyeux.

La chaleur décompose facilement ce sel : il perd son eau de cristallisation à 100°.

L'acétate d'ammoniaque s'obtient en réunissant les deux élémens. On peut aussi l'obtenir en distillant ensemble parties égales d'acétate de potasse et d'hydrochlorate d'ammoniaque. Ce sel s'appelait autrefois *esprit de Mendererus*.

Je citerai l'acétate d'alumine, qui est en usage dans l'art des toiles peintes : c'est ce que l'on appelle un mordant. Il ne se fait pas directement. On prend une dissolution d'alun et une dissolution d'acétate de plomb ; l'acétate de plomb forme avec l'alun un double échange. C'est en tâton-

SCD Lyon 1

nant qu'on trouve les proportions d'acétate de plomb nécessaires pour avoir l'acétate d'alumine. Ce sel ainsi préparé n'est pas pur; il contient du sulfate de potasse ou du sulfate d'ammoniaque, selon la nature de l'alun; mais c'est ainsi qu'on procède pour les toiles peintes. Pour avoir de l'acétate d'alumine pur, il faudrait prendre du sulfate d'alumine et le traiter par l'acétate de plomb.

Les dissolutions d'acétate d'alumine pur ne se troublent pas par l'action de la chaleur; mais celles d'acétate d'alumine impur se décomposent, et ce qu'il y a de remarquable, c'est que le précipité qui se forme se redissout par le refroidissement.

On forme un acétate de fer en mettant de la ferraille dans une cuve, dans laquelle on jette de l'acide acétique. Il se forme un sel au minimum qui passe avec le temps au maximum.

L'acétate de plomb est important; on l'obtient cristallisé en prismes à quatre pans, terminés par des sommets dièdres : ce sel s'effleurit à l'air.

SCD Lyon 1

L'eau à froid en dissout le quart de son poids; à chaud, elle en dissout beaucoup plus; par le refroidissement, il cristallise. L'alcool le dissout. Il contient 3 atomes d'eau étant cristallisé. Si on le chauffe, il se dissout dans son eau de cristallisation; il se boursoufle, ensuite il fond, et est alors parfaitement anhydre. Quant à sa décomposition par le feu, nous en parlerons à la fin.

Il y a deux procédés pour préparer l'acétate de plomb : on prend de la litharge, et on la dissout dans l'acide acétique, de manière que la dissolution ait constamment une réaction acide, parce que sans cela il se formerait un sous-acétate qui ne peut servir aux mêmes usages et qui ne cristallise pas.

L'autre procédé consiste à prendre du plomb en grenaille, que l'on obtient en versant du plomb fondu dans de l'eau froide; à remplir de ce plomb un tonneau, et à y ajouter du vinaigre distillé (il est toujours nécessaire que l'acide ait été distillé); on ôte aussitôt le vinaigre, que l'on n'a mis que pour mouiller le métal. Les espaces que

SCD Lyon 1

le vinaigre laisse sont occupés par l'air ; l'oxigène est absorbé ; il se forme de l'oxide de plomb qui se combine avec le peu d'acide qui est resté, et il en résulte un sous-acétate. Le lendemain matin on remet du vinaigre, qui dissout l'acétate formé, et mouille de nouveau la grenaille de plomb. On continue, et l'on a des liqueurs que l'on fait évaporer pour obtenir l'acétate de plomb.

Nous avons plusieurs acétates de plomb dont il est important de parler. Il y a d'abord le $\frac{1}{3}$ acétate de plomb qui est formé de 1 atome d'acide, et de 3 atomes d'oxide de plomb ; on l'appelle *sel de saturne*. Pour le former, on prend l'acétate de plomb que l'on fait bouillir avec 2 atomes de litharge.

Ce sel est très soluble dans l'eau. Il agit sur les réactifs comme la potasse : il bleuit le papier de tournesol ; en un mot, il se comporte comme une dissolution alcaline. Ce sont les 2 atomes d'oxide qu'il renferme au-delà de la neutralisation qui occasionent ces effets. On remarque

SCD Lyon 1

cette action, parce que l'oxide est ici soluble; c'est l'insolubilité des oxides qui les empêche d'avoir la même action, et de donner lieu aux mêmes phénomènes.

Ce $\frac{1}{3}$ acétate de plomb est employé comme réactif dans les laboratoires : il est précipité par la gomme, et ne l'est pas par le sucre.

On se sert en grand de ce $\frac{1}{3}$ acétate pour former le carbonate de plomb ou *blanc de céruse*. C'est le procédé de M. Roard qui donne la plus belle céruse du commerce. On fait passer de l'acide carbonique à travers le $\frac{1}{3}$ acétate de plomb, ce qui le ramène à l'état d'acétate neutre, et l'on a un sous-carbonate, un carbonate neutre, et même un sur-carbonate de plomb. M. Roard fait l'opération à Clichy avec une machine à feu. Une pompe fait passer l'acide carbonique donné par la combustion du charbon dans une dissolution de $\frac{1}{3}$ acétate de plomb.

Le liquide qui reste n'est pas perdu; c'est un sur-acétate. On le met avec de nouvelle litharge pour former le $\frac{1}{3}$ acétate. Par ce procédé, on

SCD Lyon 1

obtient de très beau blanc de plomb, mais qui coûte un peu plus cher que les autres, à cause des pertes d'acétate de plomb qu'il occasione.

A Lille, on fait beaucoup de blanc de plomb, mais en suivant les procédés hollandais. Il y a peut-être dix fabriques de céruse établies dans cette ville. Nous ne sommes plus tributaires des étrangers pour nous procurer cette substance.

On a fait de graves reproches au blanc fabriqué par M. Roard. Il est certain pourtant qu'il est le plus beau qu'on connaisse dans le commerce. Ce sont surtout les maisons qui font commerce de céruse qui ont cherché à le discréditer dans l'esprit des consommateurs. Ceux-ci ne peuvent pas aller chercher le carbonate de plomb en Hollande; ce sont les maisons de commerce qui en prennent de grandes quantités. Si la fabrication a lieu à l'intérieur de la France, auprès de Paris même, l'intermédiaire de ces maisons devient inutile; elles défendent leurs intérêts comme elles peuvent en attaquant le nouveau procédé mis en pratique par M. Roard. Il en arrivera

SCD Lyon 1

autant à toutes les nouvelles industries. Elles disent que le blanc préparé à Clichy couvre moins que celui de la Hollande; c'est une assertion erronée, et la Société d'Encouragement pour l'Industrie a bien démontré la supériorité de la céruse de M. Roard sur celle de la Hollande.

Pour faire le blanc de plomb, voici comment on s'y prend à Lille et en Hollande. On met du vinaigre dans des pots, et l'on suspend au-dessus du vinaigre des lames de plomb roulées en spirale. On fait une rangée de ces pots, que l'on couvre d'une couche de fumier de cheval et de planches. On apprête une seconde rangée de pots sur la première, et l'on recouvre également cette seconde rangée de fumier de cheval et de planches. On fait ainsi plusieurs couches. La fermentation du fumier produit de la chaleur; le vinaigre se volatilise, attaque le plomb, et forme du $\frac{1}{3}$ acétate; mais la fermentation du fumier produit aussi de l'acide carbonique, qui pénètre dans les pots, qui sont couverts sans être bouchés; et au

SCD Lyon 1

bout de six semaines, on a du blanc de plomb.

L'acide carbonique de ce blanc de plomb peut avoir été fourni par l'acide acétique qui se serait décomposé. Quoi qu'il en soit, on a un carbonate qui tombe en écailles et que l'on pulvérise. Il est un peu noir; mais l'habitude des consommateurs est telle, que, pour vaincre leurs préjugés, on est obligé de noircir celui de M. Roard pour le leur faire prendre.

Il y a $\frac{1}{6}$ acétate de plomb. Pour le former, on prend le $\frac{1}{3}$ acétate, que l'on fait digérer sur une nouvelle quantité d'oxide de plomb.

Le cuivre forme avec l'acide acétique plusieurs sels. L'acétate neutre est formé d'un atome d'acide et d'un atome d'oxide de cuivre. Il cristallise très bien, et est connu dans le commerce sous le nom de *cristaux de Vénus*. C'est à Montpellier qu'on le fabrique : on le fait cristalliser sur des bâtons. Dans cet état, il contient une proportion d'eau. Il n'est pas très soluble; 100 parties d'eau n'en dissolvent que 20 : voilà pourquoi il cristallise si bien.

SCD Lyon 1

Ce sel se décompose par la chaleur de l'ébullition. L'oxide de cuivre est une base faible. Si l'on prend une dissolution d'acétate de cuivre, qu'on la fasse bouillir, il se dégage du vinaigre, et il reste de l'oxide de cuivre.

Les sels de cuivre ont la propriété, quand ils sont mêlés avec les corps combustibles, de colorer la flamme en vert. L'acétate de cuivre est combustible lui-même, et brûle en donnant une flamme bleue : il est décomposé par cette combustion. La chaleur le décompose aussi : elle décompose tous les acétates.

Un autre produit que l'on connaît dans le commerce, mais qui n'est qu'un sous-acétate, est le *verdet* ou *vert-de-gris*. Ce verdet est composé de 2 atomes d'oxide de cuivre et de 1 atome d'acide; il contient en outre 6 proportions d'eau : c'est un $\frac{1}{2}$ acétate. On distingue dans le commerce deux espèces de verdet : il y en a un plus bleu et un autre plus vert. Ils ne diffèrent pas par la quantité d'acide, mais par la quantité d'eau : le

SCD Lyon 1

plus vert renferme moins d'eau; il en renferme 3 proportions au lieu de 6.

Quand on traite ces verdets par l'eau, ils sont décomposés; il se forme un acétate neutre, et $\frac{1}{3}$ acétate qui se précipite. On obtient aussi $\frac{1}{3}$ acétate, en décomposant incomplètement l'acétate par un alcali.

Il y a d'autres acétates de cuivre, mais ils ne présentent aucun intérêt.

Les acétates d'argent et de mercure au minimum sont très peu solubles, car on les forme par précipitation. En mettant dans le nitrate d'argent un acétate quelconque, il y a précipité : le nitrate de mercure au minimum est précipité de même par un acétate soluble.

Je terminerai en exposant l'action du feu sur les acétates.

Tous les acétates sont en général décomposés par la chaleur; mais ils donnent des produits différens en raison de l'affinité des bases pour l'acide, et de l'affinité de l'oxigène pour la base.

Si nous prenons l'acétate d'argent et que nous

SCD Lyon 1

le soumettions à l'action de la chaleur (je suppose qu'il soit auparavant desséché), nous allons obtenir de suite l'acide acétique cristallisé. C'est le sel qui se décompose le plus complètement, et donne le plus d'acide et l'acide le plus pur.

Cependant il y a une petite portion d'acide qui est décomposée, et l'argent passe à l'état métallique. On trouve dans la cornue quelques traces de charbon à peine appréciables; il y a dégagement d'un peu d'acide carbonique. Il faut bien qu'il y ait une petite décomposition pour enlever l'oxigène de l'argent.

Le cuivre se comporte à peu près de même; mais déjà l'acide que l'on obtient est moins pur. C'est l'acide que l'on a par cette distillation, que l'on nomme *vinaigre radical;* il est très fort; il est mêlé avec l'*esprit pyro-acétique*, qui se dégage dans les dernières portions de la décomposition.

Les acétates de fer, de zinc, de manganèse, de soude, donnent souvent très peu d'acide par la distillation; ceux de baryte, de potasse, de chaux n'en donnent quelquefois pas du tout; mais

SCD Lyon 1

vous avez en revanche de l'acide pyro-acétique pur, plus des gaz inflammables et de l'acide carbonique.

Ainsi, avec l'argent, l'acide pyro-acétique manque; et avec la potasse, la baryte, etc., c'est l'acide acétique qui manque, et qui est remplacé par l'*esprit pyro-acétique*.

Pour obtenir l'esprit pyro-acétique, substance très volatile et très inflammable, on sature l'acide acétique avec un alcali, on distille, et l'esprit passe parfaitement pur. C'est une matière plus légère que l'eau; sa densité est de 0,786, bouillant à 59°, ne se consolidant qu'à 15° au-dessous de zéro.

Cette substance se mêle avec l'eau; elle brûle avec flamme. Mêlée avec l'acide hydrochlorique, elle forme une espèce d'éther.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

Ecole Polytechnique. Jules Lég

Chimie Organique.

Acide oxalique C^2O^3

beaux cristaux. $3HO$ conserve HO.
fond vers 100°
volatil. volatilisation sans résidu.
très soluble dans l'eau
se dissout très bien dans l'alcool

caract. distinctif précipite toutes les dissolutions calcaires. mais à la

oxalate de magnésie chauffé magnésie
oxalate de chaux ------ carbonate de chaux

$CO + CO^2 + HO + nSO^3$. ac. oxal. traité par SO^2 se décompose.
ac. oxal. si ac. oxal. contenant H il se dégagerait de SO^2.

oxalis sel d'oseille (ac. oxal. uni à la potasse
salsola soda (soude)

on traite le sucre par l'acide nitrique affaibli acide malique
acide oxalique. malique le 1er. –

Sels.

oxalates décomp. compt. par le feu.
base pure ou carbonate. Except. pour l'oxal d'Ammoniaque qui se volatilise.
oxalate par SO^3 sulfate et l'ac. oxal. se décompose
précipitent les sels de chaux malgré la présence d'un acide grave qu'acide minéral.

Oxalates de Potasse

$C^2O^3\ KO$. oxalate neutre très sol
$(C^2O^3)^2\ KO + 2HO$ moins soluble que le sel neutre anomalie
$(C^2O^3)^4\ KO$ quadroxalate.

Soude, ammoniaque, Baryte oxalate
bioxalate.

oxalate de chaux insoluble et contient $2HO$
anomalie remarquable

---

on décompose l'oxalate de chaux par les carbonates de Potasse
ou de soude

oxalate de chaux
carbonate de Potasse

oxalate de Potasse très soluble
carbonate de chaux

oxalate de fer soluble
nickel et cobalt insoluble

oxalate de Potasse acétate de
oxalate de plomb insoluble
HS
sulfure de plomb
acide oxalique.

oxalate de plomb insoluble, et anhydre
$C^2O^3\ PlO$.
$CO + CO^2 + PlO$. etc –
de zinc idem.

SCD Lyon 1

Acide Tartrique

$C^4H^2O^5 + HO$.

Vin dépose dans les tonneaux, tartre
puis fil par cristall. Crème de tartre

$(C^4H^2O^5)^2 + KO$ bitartr. de Potasse.

$CO^2 + CaO$ carbonate de chaux

$(C^4H^2O^5)^2$ CaO } tartrate de chaux.
SO^3 } Tartrate neutre de Potasse qu'on traite par Chlorure Calcium pour n'avoir que du tartrate de chaux

$(C^4H^2O^5)^2$ devient libre

très soluble dans l'eau & l'alcool.
décomp par le feu ; diff. gaz acide pyrotartrique

Tartrates.

Se décomposent par l'action de la chaleur.
Résidu charbonneux.

Tartrate de Potasse soluble
Bitartrate de Potasse presqu'insoluble
ou crème de Tartre

Le Bitartrate de Potasse se décompose à la chaleur & on a un ~~bitartrate~~ carbonate de Potasse.

Tartrate de Potasse
Tartrate de Soude } Sel de Seignette
cristall. présente l'apparence d'un tonneau.

Sel double de Tartrate de Potasse et d'antimoine
Constitue l'émétique.

Le quinquina décompose l'émétique ; c'est une contrepoison dans le cas où la dose d'émétique est trop forte.

L'acide tartrique s'obtient dans les arts en traitant le tartrate de chaux par SO^3.

---

citrique
formique
morphique

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LYON

Cours M. Gerhardt

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Acide oxalique. — Sa composition est singulière. — Il ne contient pas d'hydrogène. — Il existe dans l'oseille et le *salsola soda*. — Son extraction du sel d'oseille. — Sa préparation par le sucre. — Oxalate de potasse. — Bi-oxalate. — Quadroxalate. — Oxalate de soude. — D'ammoniaque. — De chaux. — Idées de M. Braconnot sur le rôle de l'oxalate de chaux dans les plantes. — Oxalate de magnésie. — De fer. — De nickel et de cobalt. — On emploie les deux derniers pour obtenir les métaux purs. — Oxalate de plomb. — De zinc. — Acide tartrique. — En se décomposant, il donne de l'acide pyrotartrique. — Sa préparation. — Tartrate de potasse. — Bi-tartrate. — On l'emploie pour préparer la potasse. — Tartrate de soude. — De potasse et de soude. — De potasse et d'antimoine ou émétique. — Quelques chimistes ont considéré le bi-tartrate de potasse comme un acide. — Acide racénique. — Il est isomorphe avec l'acide tartrique. — Acide citrique. — Donne des sels incristallisables. — Acide malique; c'est le même que l'acide sorbique. — Acide gallique; il fait la base de l'encre.

Dans cette séance, nous allons continuer à nous occuper des acides végétaux et des sels qu'ils forment. Ne pouvant pas les passer tous en revue,

SCD Lyon 1

nous ne ferons connaître en détail que les plus importans.

Le premier dont nous parlerons est l'acide oxalique, qui a été découvert par Scheèle. D'autres chimistes attribuent la découverte de cet acide à Bergmann. Il est fort remarquable par sa composition. Il devrait être étudié dans la Chimie minérale proprement dite, parce qu'il ne renferme que du carbone et de l'oxigène; il est intermédiaire entre l'acide carbonique et l'oxide de carbone.

L'acide carbonique contient { 1 atome de carbone. 2 atomes d'oxigène.

L'oxide de carbone contient { 1 atome de carbone. 1 atome d'oxigène.

L'acide oxalique contient { 2 atomes de carbone. 3 atomes d'oxigène.

D'après cette composition, qui est aujourd'hui incontestable, on voit que l'acide oxalique a la même composition que les acides minéraux. M. Berzelius avait admis qu'il contenait un peu d'hydrogène; mais depuis, il s'est rangé à l'opinion qu'il n'en renferme pas.

SCD Lyon 1

Étant formé de 2 atomes de carbone et de 3 atomes d'oxigène, vous trouverez que le poids équivalent de l'acide oxalique est de 4,52874.

Cet acide cristallise très bien; on l'obtient en prismes à quatre pans aplatis avec des sommets dièdres, ou bien en prismes à angles aigus. Ses cristaux sont d'une très belle transparence. Il contient 3 proportions d'eau; 2 proportions peuvent en être dégagées dans le vide à côté de l'acide sulfurique : il en conserve toujours une, qu'il ne perd que quand il s'unit avec des bases.

Quand on l'expose à l'action de la chaleur, il entre en fusion, et même il se fond à une température peu élevée, à 97°,8. Si la chaleur est poussée plus loin, il abandonne 2 parties d'eau, puis il se volatilise. Il peut être volatilisé sans résidu sensible; cependant il y en a une partie de décomposée dans cette opération. Si l'on faisait passer un courant de vapeurs d'eau ou d'autres vapeurs sur l'acide en évaporation, il se volatiliserait tout entier sans se décomposer. On sait que l'on facilite la volatilisation des corps par le vide, c'est-à-dire en entraînant les vapeurs

SCD Lyon 1

qui se forment, ou en faisant passer dessus un courant de gaz. La cornue dans laquelle on l'a soumis à l'action de la chaleur n'offre aucun résidu; et il est du petit nombre des acides qui ne laissent aucune matière charbonneuse.

Sa solubilité est très grande. 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 10^{p},2; à 49°, elles en dissolvent 49^{p},7; à 97°,8, elles en dissolvent une quantité indéfinie.

Comme la plupart des acides végétaux dont nous aurons à parler, il se dissout très bien dans l'alcool.

Voici son caractère distinctif. Il précipite toutes les dissolutions calcaires : c'est le seul acide végétal qui ait cette propriété.

Avec les bases, il forme des sels qui, étant décomposés par la chaleur, donnent, ou la base pure, si elle n'est pas susceptible de s'unir à l'acide carbonique, ou bien des carbonates. Avec l'oxalate de magnésie, on aura de la magnésie; avec l'oxalate de chaux, on aura du carbonate de chaux. Cependant si la chaleur était forte, on n'aurait que de la chaux.

SCD Lyon 1

Étant composé de 2 atomes de carbone et de 3 atomes d'oxigène, on peut concevoir qu'il est formé de 1 atome de gaz acide carbonique et de 1 atome de gaz oxide de carbone. En effet,

1 atome d'acide carbonique contient { 1 atome de carbone, 2 atomes d'oxigène;

1 atome d'oxide de carbone contient { 1 atome de carbone, 1 atome d'oxigène;

et leur réunion formera bien les 2 atomes de carbone et les 3 atomes de l'oxigène de l'acide.

On a un moyen extrêmement simple et facile d'obtenir l'oxide de carbone pur : c'est de décomposer l'acide oxalique par l'acide sulfurique; il y a production de gaz oxide de carbone et de gaz acide carbonique. On remarque que, dans cette décomposition, il n'y a pas d'acide sulfurique de décomposé, d'où il suit qu'il n'y a pas d'hydrogène dans l'acide oxalique; car s'il y en avait, il y aurait formation d'acide sulfureux, une portion de l'acide sulfurique devant céder de l'oxigène à l'hydrogène pour faire de l'eau. On doit attribuer la décomposition à la grande affinité de l'acide sulfurique pour l'eau que renferme l'acide

oxalique : étant privé de cette eau, ses élémens se séparent pour former entre eux des combinaisons plus stables.

M. Berzelius, connaissant la propriété qu'a l'acide oxalique de réduire l'or et de donner de l'acide carbonique, a trouvé que la quantité d'or réduite correspondait précisément à 2 atome de carbone.

Vous voyez, d'après cela, que l'acide oxalique sera facile à distinguer par sa cristallisation, par sa volatilisation sans résidu, et surtout par sa propriété de précipiter la chaux, et de l'enlever même à l'acide sulfurique.

Un excès d'acide oxalique n'empêche pas la précipitation de la chaux; cependant il ne décompose pas complètement les sels, parce que l'acide minéral devenu libre empêche la décomposition du reste.

L'acide oxalique existe dans un grand nombre de végétaux, et particulièrement dans les *oxalis*; c'est de là qu'il tire son nom. On l'extrayait de cette plante où il est uni à la potasse, et il formait le *sel d'oseille* du commerce. On a trouvé

SCD Lyon 1

depuis l'acide oxalique dans les *salsola soda*, plantes qui croissent sur les côtes d'Espagne, et en France sur les côtes de la Méditerranée. La soude est combinée dans la plante avec l'acide oxalique; on brûle cette plante, et par la combustion, il en résulte le carbonate de soude que l'Espagne fournissait à l'Europe. L'acide oxalique se trouve dans une foule d'autres plantes, et toujours combiné avec des bases.

Le bois, la laine, donnent de l'acide oxalique dans beaucoup de circonstances.

On le prépare en traitant le sucre par l'acide nitrique affaibli à 1,11. On distille; il se forme de l'acide malique et de l'acide oxalique : l'acide malique se forme le premier. On distille une seconde, une troisième fois, jusqu'à ce qu'on n'ait que de l'acide oxalique pur. Faire ainsi des distillations successives, est ce que l'on appelle *cohober, recohober.*

L'acide oxalique ainsi formé se vend 4 fr. le demi-kilogramme dans le commerce. On obtient 3 parties d'acide oxalique avec 16 parties de sucre.

SCD Lyon 1

Nous allons étudier les combinaisons de ce sel avec les bases.

Les sels ont des caractères qui dépendent de l'acide qui les forme ; mais si ces caractères sont faciles à saisir pour les sels formés par des acides minéraux, il n'en est pas de même pour les sels formés par les acides végétaux, et l'on serait souvent exposé à se tromper sur la nature d'un sel végétal si l'on n'en séparait pas l'acide. Ce sont les mêmes principes qui forment les acides végétaux, l'hydrogène, le carbone et l'oxigène, et il résulte de grandes similitudes. Il y a bien des différences ; mais elles ne sont pas assez grandes, assez sensibles pour que l'acide combiné avec une base puisse être reconnu : il faut presque toujours l'avoir isolé. Je fais ces observations, parce qu'elles s'appliquent à la plupart des sels végétaux que nous aurons à examiner. Cependant, les oxalates ainsi que les acétates font exception.

Voici les caractères spéciaux des sels formés par l'acide oxalique.

Les oxalates sont décomposés complètement par le feu ; ils ne laissent pas de résidu charbon-

SCD Lyon 1

neux, et la base reste pure ou combinée avec l'acide carbonique. Il n'y a d'exception que pour l'oxalate d'ammoniaque; mais l'ammoniaque est une base toute particulière.

Si l'on traite les oxalates par l'acide sulfurique concentré, il se forme un sulfate; et l'acide sulfurique excédant décompose l'acide oxalique : il y a formation de volumes égaux d'acide carbonique et d'oxide de carbone.

Les oxalates précipitent les sels de plomb, et la décomposition a lieu malgré la présence d'un acide minéral.

Ils précipitent les sels de chaux, malgré la présence d'une quantité assez considérable d'acide minéral.

Les oxalates, bouillis avec une dissolution d'or, réduisent le métal.

Malgré les caractères que je viens d'indiquer, il faut encore avoir séparément l'acide oxalique.

Voyons maintenant les espèces. Parmi celles que je vais citer, il en est de fort remarquables par les variétés qu'elles offrent, variétés qui ont servi à établir la théorie des proportions, devinées

SCD Lyon 1

par M. Dalton. Le docteur Wollaston a appuyé, sur les faits que présentent les oxalates, les principes de la théorie des proportions, que M. Dalton n'avait basée que sur des spéculations.

Il y a plusieurs oxalates de potasse. Le premier est formé de 1 atome de potasse et de 1 atome d'acide oxalique. Il est très soluble : 100 parties d'eau en prennent 33.

Quand on met dans l'oxalate neutre autant d'acide oxalique qu'il en contient déjà, on a un sel formé de 1 atome de potasse, 2 atomes d'acide, et 2 atomes d'eau. Ce sel est le premier exemple de l'application de la théorie de Dalton. Il est moins soluble que le sel neutre, ce qui est remarquable, parce qu'en général les acides augmentent la solubilité, et ce sont les sous-sels qui deviennent de moins en moins solubles : ici ce sont les sur-sels qui perdent la solubilité. 100 parties d'eau bouillante n'en prennent que 10 parties ; à froid, elles en prennent beaucoup moins. Ce sel existe dans les *oxalis ;* c'est de là qu'on l'extrait, par un petit art que l'on pratique dans le pays de Bade, dans les Vosges et

SCD Lyon 1

en Suisse. On écrase les *oxalis* pour en extraire le suc, et l'on obtient ainsi le sel d'oseille. Ce sel est très impur, car 100 kilogr. ne donnent que le quart de sel pur. On peut fabriquer le sel d'oseille de toutes pièces.

La troisième combinaison de l'acide oxalique avec la potasse est un quadroxalate; c'est-à-dire qu'elle contient 4 atomes d'acide contre 1 atome de potasse. On l'obtient en traitant le bi-oxalate par l'acide oxalique. Ce quadroxalate renferme 7 atomes d'eau.

La soude forme deux combinaisons : un sel neutre et un bi-oxalate.

L'ammoniaque forme aussi deux combinaisons. La première est formée de 1 atome d'acide; 1 atome d'ammoniaque et 2 atomes d'eau. Ce sel est employé dans les laboratoires pour précipiter la chaux; il cristallise en prismes à 4 pans. 100 parties d'eau à 15° en prennent 4 $\frac{1}{2}$ parties. La seconde combinaison est un bi-oxalate.

La baryte forme deux combinaisons, une neutre et insoluble que l'on forme immédiate-

SCD Lyon 1

ment en versant l'acide oxalique dans l'eau de baryte, ou que l'on obtient par double décomposition en versant dans un sel de baryte un oxalate; l'autre est un bi-oxalate que l'on obtient en faisant bouillir de l'acide oxalique concentré sur du chlorure de barium.

L'oxalate neutre de baryte contient 1 atome d'acide, 1 atome de baryte et 2 proportions d'eau.

La strontiane se comporte de même que la baryte.

L'oxalate de chaux est extrêmement insoluble; il faut plus de huit à dix mille parties d'eau pour en dissoudre une de ce sel; aussi l'acide oxalique fait-il bien connaître la présence de la chaux et sa quantité. On peut laver le précipité et le décomposer par le feu.

L'oxalate de chaux se fait immédiatement en versant de l'acide oxalique dans l'eau de chaux. Ce sel insoluble renferme deux proportions d'eau; c'est ce qui avait trompé dans l'analyse de l'acide oxalique par les oxalates. On n'avait pas encore vu l'eau entrer dans la composition des sels insolubles; mais par la connaissance de

SCD Lyon 1

la présence de l'eau dans les oxalates, les analyses ont été faites plus exactement.

On peut décomposer l'oxalate de chaux par les carbonates de potasse ou de soude. Car vous savez que l'on décompose tous les sels insolubles sans exception en les faisant bouillir avec ces carbonates.

La décomposition de l'oxalate de chaux par le carbonate de potasse est un moyen d'obtenir l'acide oxalique. Quand on a l'oxalate de potasse, on verse dessus de l'acétate de plomb, et l'on a l'oxalate de plomb complètement insoluble, et que l'on décompose par deux moyens : par l'acide sulfurique, et mieux par l'acide hydrosulfurique, lequel forme un sulfure de plomb qui noircit bientôt en se précipitant ; l'acide oxalique reste dans la liqueur. Ou bien étant donné un oxalate soluble, versez un sel de baryte, il se formera un oxalate de baryte que l'on décomposera par l'acide sulfurique, et l'on aura l'acide oxalique libre.

L'oxalate de chaux existe dans les végétaux. On le trouve dans les racines de curcuma, de

SCD Lyon 1

fenouil, de gentiane rouge, de patience, de saponaire, de valériane, etc.; dans les écorces de cannelle, de sureau, etc. On le trouve en quantité considérable dans les lichens. Dans quelques-unes de ces substances, il forme la moitié de leur poids. M. Braconnot pense que, dans les lichens, l'oxalate de chaux remplit les mêmes fonctions que le carbonate de chaux dans les coraux, et le phosphate de chaux dans les animaux plus parfaits. Ce rapprochement mérite quelque intérêt.

L'oxalate de magnésie est un sel insoluble que l'on fait par précipitation. La précipitation n'a pas lieu sur-le-champ, mais quelques minutes après.

Les oxalates de fer sont solubles; ceux de nickel et de cobalt ne le sont pas. Sur cette différence, on a fondé des procédés pour obtenir le nickel et le cobalt purs; on sait que ces métaux se présentent réunis dans la nature. On transforme la substance en carbonate, on traite par l'acide oxalique, et l'on a un oxalate de fer soluble que l'on sépare par les lavages. On traite ensuite les oxalates de nickel et de cobalt inso-

SCD Lyon 1

lubles par l'ammoniaque; l'oxalate de nickel se précipite à l'air, l'oxalate de cobalt reste dans la dissolution.

L'oxalate de plomb est un sel tout-à-fait anhydre et complètement insoluble. Je cite ce sel parce que, quand on le décompose par le feu, il donne aussi de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone, et un résidu de plomb ou d'oxide de plomb moins oxigéné que celui qui était dans le sel. C'est que l'on n'obtient pas tout l'oxide de carbone qui était dans l'acide, que l'on peut considérer comme formé d'une proportion d'acide carbonique et d'une proportion d'oxide de carbone, et qu'une partie de l'oxide de carbone s'est emparée de l'oxigène du métal pour passer à l'état d'acide carbonique; ainsi le métal est à peu près réduit.

Le zinc forme un sel insoluble dont la décomposition par le feu donne les mêmes résultats que le précédent.

Nous allons maintenant vous entretenir de l'acide *tartrique*.

Le vin dépose dans les tonneaux une croûte

que l'on appelle *tartre*, et qui est colorée suivant que le vin est blanc ou rouge. Ce tartre est impur; on le purifie par la cristallisation et on a la *crème de tartre*, sel qui est formé de 1 atome de potasse et de 2 atomes d'acide tartrique; c'est un bi-tartrate.

On obtient facilement l'acide tartrique de ce sel par sa conversion en tartrate de chaux, en le faisant bouillir avec du carbonate de chaux; on décompose ensuite le tartrate de chaux par l'acide sulfurique, l'acide tartrique devient libre.

Cet acide contient { 4 atomes de carbone, 5 atomes d'oxigène, 2 $\frac{1}{2}$ atomes d'hydrogène;

ce qui fait qu'il a pour nombre équivalent 8,3695.

Cet acide cristallise très bien en prismes hexaèdres aplatis. J'en ai vu de très volumineux dans les fabriques. Il contient 1 proportion d'eau. Sa saveur est très acide, mais agréable : on peut l'employer pour former les limonades. Il est très soluble dans l'eau : 100 parties d'eau à 15° en prennent 125 parties. L'alcool se dissout en grande

SCD Lyon 1

quantité. Dans un endroit très humide, il tomberait en déliquium.

Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose, tandis que l'acide oxalique se volatilise; il donne à la distillation une huile inflammable, de l'acide carbonique, de l'hydrogène carboné, un acide particulier que l'on a désigné par le nom d'acide *pyrotartrique* (nous avons plusieurs acides semblables : les acides pyro-malique, pyro-mucique, etc.; ils ne sont pas des produits des végétaux, mais des produits du feu), et il reste dans la cornue une substance charbonneuse en quantité assez considérable.

L'acide tartrique a les propriétés suivantes :

Il ne précipite pas la chaux des acides minéraux; ainsi il ne précipite pas le chlorure de calcium.

Il précipite la chaux des acides végétaux.

Il précipite très bien l'eau de chaux, de baryte, de strontiane; un excès d'acide dissout le précipité.

Il forme avec la potasse un sel neutre incristallisable, qui, dès qu'on le rend acide par un

moyen quelconque, se précipite et forme le tartre.

Les tartrates ont bien quelques caractères qui les distinguent ; mais il vaut toujours mieux séparer l'acide pour s'assurer de leur nature.

Ils se décomposent tous par l'action de la chaleur, et laissent un résidu charbonneux qui est très considérable. L'hydrogène de l'acide s'emparant d'une portion de l'oxigène pour former de l'eau, on comprend que ce qui restera des 5 atomes d'oxigène ne sera pas suffisant pour faire passer 4 atomes de carbone à l'état d'acide carbonique, car ces 4 atomes exigeraient 8 atomes d'oxigène ; ainsi il doit rester une grande quantité de carbone.

Pour avoir l'acide tartrique, si c'est un tartrate de plomb ou de chaux, on décompose par l'acide sulfurique.

Parmi les tartrates, le plus remarquable est le tartrate de potasse, qui, à l'état neutre, ne peut cristalliser.

Ce sel devient presque insoluble quand on lui ajoute une quantité d'acide égale à celle qu'il

SCD Lyon 1

contient; on a alors le bi-tartrate de potasse ou la *crème de tartre*, qui est formée de 2 atomes d'acide, de 1 atome de potasse et de 1 atome d'eau. Ce sel est peu soluble dans l'eau : 100 parties à froid en dissolvent 1; l'eau bouillante en prend 6 à 7 parties.

Le bi-tartrate de potasse se décompose à la chaleur, et l'on a un carbonate de potasse : c'est le moyen que l'on emploierait pour avoir le carbonate de potasse pur. On augmente le produit en ajoutant du nitre pur à la crème de tartre. Comme il y a du charbon en excès dans l'acide tartrique, il décompose le nitrate, et l'on n'a que du carbonate. Si le carbonate est noir, il ne contient pas d'autre sel; s'il est blanc, tout le nitre n'a pas été décomposé.

La crème de tartre peut être purifiée par des cristallisations répétées. On ajoute de l'argile à ses dissolutions, afin de lui enlever les matières colorantes.

La soude forme aussi deux sels : un tartrate neutre et un bi-tartrate de soude.

Les tartrates de potasse et de soude forment le

SCD Lyon 1

sel de Seignette. Il suffit pour l'obtenir de prendre de la crème de tartre, et d'y ajouter du carbonate de soude. Ce sel cristallise très bien en prismes à huit pans, coupés perpendiculairement. Quelquefois ces prismes sont coupés par un plan qui passe par l'axe, et ils présentent l'apparence d'un tombeau.

Le sel de Seignette contient 2 atomes d'acide, 1 atome de potasse, 1 atome de soude, 10 atomes d'eau. Il est très soluble dans l'eau; cependant on parvient facilement à le faire cristalliser.

Si la crème de tartre peut être saturée par la soude, elle peut l'être aussi par l'ammoniaque et par la plupart des oxides métalliques. L'acide tartrique forme un grand nombre de sels doubles.

Le plus remarquable est l'émétique, ou le tartrate de potasse et d'antimoine, que l'on obtient en faisant bouillir 2 parties de protoxide d'antimoine réduit en poudre, avec 1 partie de crème de tartre. Il est composé de 2 atomes d'acide, 1 atome de potasse, 3 atomes d'oxide d'antimoine, et 2 atomes d'eau : ce double sel cristallise. 100 parties d'eau froide en prennent 7; l'eau bouillante

SCD Lyon 1

en prend 53 parties. Vous connaissez les usages de l'émétique.

On peut analyser ce sel de plusieurs manières. On peut en séparer l'antimoine au moyen de l'acide hydrosulfurique ; on peut aussi en séparer l'antimoine par une lame de fer ou de zinc que l'on mettrait dans une dissolution de ce sel par l'acide hydrochlorique. En versant dans une dissolution aqueuse d'émétique de l'acide sulfurique ou nitrique, il y a précipité d'antimoine, parce que ce métal ne peut être tenu en dissolution par l'acide tartrique.

On pourrait considérer l'émétique d'une autre manière. Quelques personnes ont regardé le tartre lui-même comme étant une espèce d'acide ; en sorte qu'il y aurait alors dans l'émétique la combinaison d'un atome d'acide avec un atome d'antimoine : mais tout ceci importe peu.

L'émétique peut encore être décomposé au moyen d'une infusion de quinquina, qui a la propriété de le précipiter. C'est un contre-poison dans le cas où les doses d'émétique seraient trop fortes.

SCD Lyon 1

Nous avons déjà dit que la crème de tartre jouant le rôle d'acide, pouvait se combiner avec plusieurs oxides métalliques.

La chaux se combine avec l'acide tartrique : c'est du tartrate de chaux que l'on obtient l'acide tartrique. Le tartrate de chaux est peu soluble : il contient 4 proportions d'eau. Il est décomposé par l'acide sulfurique, et c'est le moyen que l'on emploie dans les arts pour avoir l'acide tartrique.

On fait bouillir la crème de tartre avec du carbonate de chaux en poudre. L'acide tartrique en excès s'unit avec la chaux et se précipite. On sépare le tartrate neutre de potasse qui est en dissolution, et on le précipite par le chlorure de calcium ; on a alors tout l'acide tartrique précipité en tartrate de chaux.

On fait la précipitation en deux opérations, parce que le carbonate de chaux est moins cher que le chlorure de calcium, qui pourrait à lui seul la faire. On décompose ensuite le tartrate de chaux par l'acide sulfurique.

Les tartrates de baryte et de strontiane sont in-

SCD Lyon 1

solubles. Il y a un assez grand nombre de tartrates qui ne sont pas solubles.

Ce serait ici le lieu de parler de l'acide *racemique* qui accompagne le tartre. On avait obtenu séparément cet acide ; mais on le regardait comme une substance inconnue : on supposait que cette substance était produite par les agens employés pour préparer l'acide tartrique, et qu'elle n'était pas un produit immédiat des végétaux. M. Kæstner m'en donna un échantillon, et j'ai reconnu un nouvel acide qui précipite la chaux du chlorure de calcium.

Sa composition est la suivante : 4 atomes de carbone, 5 atomes d'oxigène, 2 atomes d'hydrogène. Il a pour nombre équivalent 8,30707. Il forme des sels très remarquables : avec la potasse et la soude, il donne un sel semblable au sel de Seignette. D'après les nombreux essais que j'ai faits, cet acide m'a paru isomorphe avec l'acide tartrique.

Passons à l'acide *citrique*. On a donné ce nom à un acide que Scheèle a trouvé le premier dans le citron. On savait bien qu'il y avait un acide

dans le citron, mais on ne savait pas que c'était un acide particulier. C'est Scheèle aussi qui a découvert l'acide tartrique.

Pour avoir l'acide citrique, on prend le suc du citron, on le laisse fermenter pour en séparer une matière végétale, on le sature avec de la craie en poudre ; il se forme un citrate de chaux qui est très peu soluble, et qui se sépare des autres parties du liquide : on lave à froid le citrate de chaux, et on le décompose ensuite par l'acide sulfurique mis un peu en excès. Tel est le procédé que l'on emploie, même en grand, pour avoir l'acide citrique.

Cet acide est composé de { 4 atomes de carbone. / 4 atomes d'oxigène. / 2 atomes d'hydrogène.

Il a pour nombre équivalent 7,30707.

Il cristallise très bien en beaux prismes rhomboïdaux ; il a une saveur très forte, mais agréable. 100 parties d'eau en dissolvent 133 parties ; l'eau bouillante en prend plus que deux fois son poids. En en mettant dans l'eau les 3 ou 4 millièmes de son poids, en ajoutant du sucre, on a une excel-

SCD Lyon 1

lente limonade : on l'aromatise avec l'huile de citron qui manque dans l'acide. On peut mêler l'acide avec le sucre dans des proportions convenables, et former une limonade sèche qui peut être très utile.

L'acide citrique a la propriété de précipiter quelques alcalis. Il précipite la baryte, mais il ne précipite pas la chaux.

L'acide citrique n'agit pas comme l'acide tartrique, c'est-à-dire qu'il ne donne pas de précipité par excès d'acide, ou en faisant un bi-citrate de potasse et de soude. Le bi-citrate et le citrate neutre sont très solubles, ou pour mieux dire, il n'y a pas de bi-citrate.

L'acide citrique se comporte à la chaleur d'une manière analogue à celle de l'acide tartrique : il se décompose, donne les mêmes produits, et de l'acide pyro-citrique.

Parmi les sels formés par l'acide citrique, il n'y en a presque aucun qui cristallise : ils forment en général des masses gommeuses. Cependant, la magnésie et l'oxide de zinc donnent des cristallisations bien prononcées.

SCD Lyon 1

L'acide *malique* a été découvert par Scheèle dans les pommes aigres, et c'est de là qu'est venu son nom. On le trouve dans l'épine-vinette, dans les prunelles, dans le sorbier, et c'est là maintenant que nous le prenons pour l'avoir pur. On le trouve mêlé à l'acide citrique dans les groseilles, les cerises, l'aube-épine, les fraises, les framboises. On le trouve encore dans les fourmis, mêlé à l'acide formique.

On le retirait particulièrement de cette plante grasse qui croît sur les toits, et qu'on appelle joubarbe. En écrasant cette plante, on a un suc aigre qui renferme l'acide malique, et qui est là à l'état de bi-malate de chaux; mais par ce moyen, on n'obtenait réellement pas l'acide malique pur: on n'avait qu'un bi-malate de chaux, qui se comporte différemment que l'acide malique.

On emploie maintenant pour l'avoir les baies du sorbier, qui croît dans les jardins.

C'est M. Donovan qui, le premier, a extrait l'acide que renferment ces baies; il lui avait donné le nom d'acide *sorbique;* mais on a reconnu depuis que cet acide et l'acide malique n'en faisaient

SCD Lyon 1

qu'un, et l'on a rayé le nom d'acide *sorbique* du vocabulaire de la science.

Voici comment on prépare l'acide malique. On écrase les baies; on laisse fermenter et éclaircir le liquide, qui est extrêmement acide; on le sature avec de la craie, et l'on obtient un sel, un malate de chaux, qui présente ceci de particulier, c'est qu'au lieu de se précipiter, il reste en dissolution; c'est un bi-malate de chaux. Ce sel est coloré, est gris; mais en le filtrant à travers le charbon animal, on a un sel incolore qui cristallise très bien. Enfin on décompose par l'acide sulfurique pour avoir l'acide malique libre.

On peut encore obtenir l'acide malique en précipitant le suc des baies par l'acétate de plomb, et en décomposant le malate de plomb par l'acide sulfurique.

L'acide malique a une saveur aigre agréable, que l'on distinguerait difficilement des acides végétaux précédens.

M. Vauquelin a obtenu l'acide malique cristallisé.

Quand on le distille, il se volatilise; et une

SCD Lyon 1

partie se transforme en acide pyro-malique.

Il ne précipite pas l'eau de chaux, et en cela il ressemble à l'acide citrique; mais il ne précipite pas l'eau de baryte, et en cela il en diffère. Au reste, voici d'autres caractères pour le distinguer.

L'acide malique forme, en général, des sels beaucoup plus solubles que l'acide citrique. Avec la chaux, il donne un bi-malate, qui cristallise très bien et qui est très soluble. Si vous faites chauffer un mélange d'acide citrique et d'acide malique avec de la craie, tout l'acide citrique se précipite avec la chaux, tandis que l'acide malique restera en dissolution à l'état de bi-malate.

Le malate de plomb, que l'on forme en précipitant l'acétate de plomb par l'acide malique ou par un malate, se présente d'abord comme un précipité blanc; mais en conservant ce précipité pendant quelques heures, il se trouve entièrement rassemblé en cristaux nacrés d'une très belle apparence. Cette propriété est tout-à-fait caractéristique.

On n'a pas analysé cet acide.

SCD Lyon 1

D'après M. Braconnot, son poids équivalent serait de 9,1157, chiffre qui n'est peut-être pas exact.

On peut dire que la plupart des sucs aigres des végétaux contiennent de l'acide malique. Les plantes grasses renferment cet acide combiné avec la chaux.

Dans la série des acides végétaux que nous étudions, série que j'ai formée dans un ordre arbitraire, je trouve un acide important, l'acide *gallique*, ou l'acide que donne la *noix de galle*. Il joue un grand rôle dans les arts.

Pour l'obtenir, on prend l'excroissance produite sur le chêne par la piqûre d'un insecte ; cette piqûre donne lieu à un développement d'une forme régulière, à une petite sphère dans laquelle la mouche qui a fait la blessure dépose son œuf. Nous avons aussi des galles en France ; mais elles sont très légères et très peu riches en acide gallique. Les noix de galle dont nous nous servons se trouvent dans le commerce, et nous viennent du Levant; elles valent 1 fr., 1 fr. 25 le demi-kilogramme.

SCD Lyon 1

Dans cette même noix de galle, se trouve une autre substance, que nous étudierons sous le nom de tannin; et quand on cherche à extraire l'acide gallique, le tannin suit l'acide. Mais Scheèle, qui a découvert cet acide, a reconnu que si l'on prend une infusion de noix de galle et qu'on l'abandonne à l'air, le tannin sera détruit, et laissera une espèce de moisissure facile à enlever. Dans la décomposition des matières végétales qui s'est opérée, il y a eu dégagement d'acide carbonique. L'acide gallique est presque pur dans la liqueur; il y est cependant sali par quelques substances étrangères. On peut le faire cristalliser.

On prend cet acide impur; on le traite, comme a fait M. Braconnot, avec le charbon animal: il devient aussi blanc que la neige.

En mettant la noix de galle sur un têt recouvert d'un dôme et chauffant, on obtient un produit comme neigeux sur les parois du dôme.

L'acide gallique a une saveur remarquable; elle est d'abord astringente, et ensuite sucrée.

Cet acide est volatil, et avec un peu d'attention, on peut le volatiliser sans décomposition.

SCD Lyon

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Il est caractérisé par une seule expérience. Si on le met en contact avec une dissolution de fer au maximum, il donne un précipité très noir : c'est l'encre.

Cet acide est formé de { 6 atomes de carbone. 3 atomes d'oxigène. 3 atomes d'hydrogène.

Il a pour nombre équivalent 7,9606.

Le tannin produit aussi du noir avec le fer ; mais il se distingue de l'acide gallique par un grand nombre de propriétés.

Les combinaisons de l'acide gallique avec les bases se détruisent facilement.

Quand on a un gallate neutre, si l'on y ajoute un alcali en excès, la dissolution devient brune, et le gallate se décompose.

L'acide gallique est un de ceux dont les combinaisons sont les moins stables.

Composition de l'acide gallique. $C^{7}O^{5}H^{3}+H$

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

Ecole Polytechnique. Chimie organique Jules Légu

Acide citrique. Acide aconitique. Acide aconitique. Acide citrique. Acide citrique. Acide aconitique. Acide citrique. Acide aconitique. Acide citrique. Acide aconit

Acide formique
C^2HO^3

fourmi écrasées.

Distillation de l'acide oxalique

Traitement du sucre, de l'amidon, de l'alcool par SO^3 et le peroxide de manganèse 2 sucre, 3 peroxide de manganèse par SO^3 étendu effervescence CO^2 et acide formique qui est volatil et que l'on condense dans le récipient. Il y a du sulfate et du formiate de manganèse dans la cornue.

Pour avoir l'acide formique pur, on le combine avec une base formiate de plomb ; — HS. on a de l'acide formique.

L'acide oxalique chauffé donne de l'acide formique hydraté.

$$12\,(C^2O^3 + HO) = 12CO^2 + 10.CO + C^2HO^3 + 11\,HO$$

Acide oxalique

2 équiv^ts de CO font défaut et sont transformés par l'eau en acide formique.

Propriétés.

Incolore. odeur forte, désagréable alliacée. brûle langue le congèle à 0° se volatilise au dessus de 100°.

Caractères.

Se distingue de l'acide acétique en ce que son action sur l'oxide rouge de mercure est différente. à froid simple combinaison. à chaud l'acide formique assez peu stable se décompose.

$$C^2HO^3 + O^2 = HO + C^2O^4 = HO + 2CO^2$$

Le mercure oxidé est réduit et le métal coule.

Sels

Les formiates sont solubles et cristallisent facilement se décomposent par la chaleur.

Le formiate d'Ammoniaque est blanc cristallin se fond à 120° et à 140 se décompose en eau et acide hydrocyanique.

$$C^2HO^3\,AzH^3 = HC^2Az + H^3O^3.$$

Il n'est pas vénéneux.

formiate de cuivre, cristaux bleus.

Les formiates alkalins sont les plus solubles. celui de Potasse est déliquescent.

Par la chaleur si on traite les formiates de minéraux, le minéral reste seul.

25e LEÇON. — 4 JUILLET 1828.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Acide benzoïque. — Sa préparation par deux procédés.—Acide formique. — Son analogie avec l'acide acétique.—Propriétés qui les distinguent. — Acide pectique. — Acide lactique. — Tannin. — Acide mucique. — Acide succinique. — On l'emploie pour séparer le fer du manganèse dans les analyses. — Il se confond avec l'acide benzoïque. — Propriétés qui les distinguent. —Alcalis végétaux.—Leurs caractères généraux. — Ils contiennent tous de l'azote. — Procédé général pour les extraire. — Morphine. — Sa séparation d'avec la narcotine. — Propriétés de la morphine.

$C^{14}H^{5}O^{3}$

L'acide *benzoïque* est connu depuis environ deux siècles sous le nom de *fleurs de benjoin*. On le trouve surtout dans un produit végétal, une espèce de résine que l'on appelle *benjoin*, et c'est de cette matière qu'on le retire. Il y est mêlé à une

SCD Lyon 1

substance résineuse extrêmement abondante; il y est tout formé, et ce n'est pas en altérant le benjoin qu'on l'obtient : il s'agit seulement d'en séparer la partie résineuse. Pour cela, on traite le benjoin réduit en poudre par le carbonate de potasse, et l'on a une dissolution de benzoate de potasse; la résine reste isolée. Cette opération demande à être conduite avec soin, parce que la résine s'agglomère et empêche l'action de l'alcali sur l'acide: dans ce cas, on pulvérise de nouveau pour traiter encore par le carbonate de potasse, et l'on recommence plusieurs fois s'il est nécessaire, en prenant garde qu'il n'y ait pas un excès d'alcali. On décompose le benzoate par l'acide hydrochlorique, qui s'empare de la potasse.

On peut s'y prendre d'une autre manière : on met le benjoin dans une terrine recouverte d'un cône en carton : en chauffant doucement, l'acide se sublime, et l'on obtient une cristallisation; sans cette précaution, on carboniserait la résine, et l'on obtiendrait de l'acide benzoïque coloré.

Par la sublimation, on obtient un produit neigeux, formé de cristaux extrêmement fins. Dans

SCD Lyon 1

cet état, l'acide a une odeur particulière, qui est celle du benjoin; quand il est pur, il n'en a aucune. Il doit cette odeur à une huile volatile.

On trouve l'acide benzoïque dans l'urine des animaux herbivores : dans celle du chameau, de la vache. En versant un acide concentré dans ces urines, il se forme un précipité d'acide benzoïque, parce qu'il est peu soluble.

Lorsque l'acide benzoïque est coloré, en le faisant passer sur du charbon animal, on lui enlève sa couleur. Mais pour le décolorer, il vaut bien mieux traiter un sel, le benzoate de potasse, par exemple, par le charbon animal : on ne risque pas alors que l'acide s'unisse à quelque matière étrangère; et la décoloration se fait mieux, parce que le charbon n'a pas à lutter d'affinité pour la matière colorante contre l'acide qui est saturé de potasse.

L'acide benzoïque est blanc. Il cristallise par la sublimation en lames extrêmement fines; mais on peut l'avoir par l'évaporation dans l'alcool en cristaux prismatiques. Sa saveur est faible, pi-

SCD Lyon 1

quante, et suivie d'un sentiment d'amertume. Il est sans odeur quand il est pur.

Exposé à l'action de la chaleur, il se fond facilement et se sublime ensuite ; mais une partie se décompose. Par un courant de gaz, on pourrait le sublimer en entier.

L'acide benzoïque est très inflammable ; il brûle comme une résine. Il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau froide : il faut 200 parties d'eau pour en dissoudre 1. Si l'on élève la température jusqu'à l'ébullition, il s'en dissout une très grande quantité ; le liquide se prend en masse par le refroidissement : cela tient à ce que l'acide à 100° de chaleur est près de son point de fusion. Il peut se dissoudre dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique concentré sans altération. Il est anhydre : ses cristaux lavés et séchés ne contiennent pas d'eau.

L'acide benzoïque contient { 15 atomes de carbone. 6 atomes d'hydrogène. 3 atomes d'oxigène.

Il a pour nombre équivalent 15,21432.

SCD Lyon 1

Vous voyez, par sa composition, combien ce corps doit être inflammable.

L'acide benzoïque peut saturer toutes les bases. On ne connaît pas bien les sels qu'il forme; on sait seulement qu'il forme, avec la potasse, la soude, la chaux, la strontiane, des sels extrêmement solubles.

Il précipite le peroxide de fer, et peut servir à séparer le fer du manganèse. En versant un benzoate dans une dissolution de fer et de manganèse, il y a un précipité rougeâtre de benzoate de fer.

J'ai dit que l'acide benzoïque se trouvait dans l'urine de quelques animaux herbivores : on le trouve aussi dans ce que l'on appelle les baumes.

Je place à la suite de l'acide benzoïque l'acide *formique*, qui se forme dans quelques végétaux, et qui est tout formé dans les fourmis. Quoique donné par cet insecte, il ne renferme pas d'azote, et c'est pour cela que nous en parlons ici. Il est évident que son nom vient de la fourmi, dans laquelle on le trouve. Pour l'obtenir, il suffit d'écraser les fourmis, d'évaporer le suc, de le

SCD Lyon 1

saturer avec de la potasse, et de décomposer le formate de potasse par du sulfate de peroxide de fer. Il se forme un précipité ; on ajoute un peu d'acide sulfurique, on distille, et l'on obtient l'acide.

Cet acide ressemble à l'acide acétique, et se comporte à peu près de la même manière avec les bases.

L'acide formique, qui existe en nature dans les fourmis, peut être produit artificiellement : que l'on prenne 1 partie d'acide tartrique, 2 parties de peroxide de fer et 2 parties d'acide sulfurique ; en chauffant, le peroxide se dissout dans l'acide sulfurique, et dans la réaction, il se forme de l'acide formique. Cette découverte est remarquable.

La densité de l'acide formique est de 1,1168, à son maximum de concentration. Il contient dans cet état une proportion d'eau.

Il est volatil à peu près comme l'eau.

Il se distingue de l'acide acétique par plusieurs caractères. Il ne précipite aucun métal ; il forme avec la chaux un sel qui cristallise en octaèdres ;

SCD Lyon 1

il donne avec l'oxide de cuivre des rhomboèdres, ou des cristaux cubiques qui sont bleus, tandis que l'acétate de cuivre est vert. Les formates en général cristallisent bien.

L'acide formique est décomposé par le peroxide de mercure : il s'unit d'abord avec cet oxide ; mais pour peu que la température soit élevée, le sel blanc qui s'était formé se décompose, et il y a production d'acide carbonique.

L'acide formique a été analysé par M. Berzelius.

Il contient { 2 atomes de carbone. 3 atomes d'oxigène. 1 atome d'hydrogène.

Il a pour nombre équivalent 4,65254.

Un acide remarquable a été découvert récemment par M. Braconnot, qui l'a nommé acide *pectique*. Il est très abondant dans les végétaux ; on le trouve particulièrement dans les racines : on le trouve aussi dans l'écorce dépouillée de sa matière verte.

Voici comment on l'obtient :

On prend des navets ou des carottes ; on les

réduit en pulpe très fine ; on lave la pulpe à froid, et même autant qu'on le veut, parce que l'acide est insoluble. (Il faut laver avec de l'eau de pluie, ou mieux de l'eau distillée, qui ne contient pas de matières calcaires.) On fait bouillir la pulpe avec un alcali, de manière que l'alcalinité soit sensible au goût ; l'ébullition doit durer environ un quart d'heure : il se forme du pectate de potasse (la potasse est l'alcali que l'on emploie de préférence), et cette combinaison, par le refroidissement, se prend en une masse gélatineuse. On filtre le liquide un peu gluant à travers le papier, ou mieux en le pressant dans un linge ; on sature l'alcali pour un acide, et l'on a l'acide pectique. Voici du pectate de potasse que l'on vient de préparer ; je verse dessus de l'acide hydrochlorique pour saturer l'alcali ; la potasse forme un sel soluble, et l'acide pectique, comme vous le voyez, va se précipiter en une seule masse. C'est une matière gélatineuse, qui contient une grande quantité d'eau, et il reste avec elle un peu d'hydrochlorate de potasse.

Si l'on veut avoir l'acide pur, on précipite le

SCD Lyon 1

pectate de potasse par le chlorure de calcium; il se fait un double échange, et l'on a une masse de pectate de chaux qui se laisse presser sur le filtre, ou entre les doigts dans un linge : on l'exprime légèrement. Ce pectate de chaux se conduit dans l'eau comme une éponge. Quand on l'a lavé, on le décompose par l'acide hydrochlorique. L'acide pectique, que l'on obtient ainsi, peut être lavé : par la pression, on enlève le plus d'eau que l'on peut, et l'on a une substance que l'on fait évaporer jusqu'à siccité. Elle est alors en pellicule mince; sa couleur est grise. On ne peut pas la faire cristalliser.

Cet acide change la couleur du tournesol; et on lui trouve, avec un peu d'attention, une saveur aigrelette. L'eau n'en dissout pas sensiblement à froid; à chaud, elle en dissout une petite quantité, et cette dissolution peut être précipitée par divers agens : par les sels de chaux, par l'alcool, par le sucre.

L'acide pectique ne contient pas d'azote; il est formé de carbone, d'hydrogène et d'oxigène.

Avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, il

SCD Lyon 1

forme des sels extrêmement solubles. En versant de l'ammoniaque sur l'acide, celui-ci se gonfle, et forme une espèce de gelée transparente avec l'ammoniaque. Si l'on ajoute un acide sur le pectate ainsi formé, l'acide pectique se sépare, avec l'apparence gélatineuse.

M. Braconnot a proposé de l'employer en pharmacie, et de le donner pour tromper l'appétit des malades, parce qu'il renferme peu de substances sous un grand volume.

Selon M. Braconnot, la composition du pectate de potasse est, sur 100 parties, de 15 de potasse et de 85 d'acide.

Il existe un acide particulier qui se forme lorsque des végétaux renfermant de l'azote sont abandonnés à eux-mêmes, ou bien lorsqu'on prend un mélange de matières végétales et de matières animales, et qu'on l'abandonne à l'action de l'air: dans les deux cas, il y a fermentation; il se produit de l'acide carbonique, et le liquide est fortement aigri. Voilà ce qui a lieu pour le suc de betterave et pour le lait, qui sont composés de matières végétales et animales.

SCD Lyon 1

L'acide qui se forme dans ces circonstances a pris le nom d'acide *lactique*, parce qu'on l'a d'abord retiré du lait. C'est à Scheèle qu'on en doit la découverte; il l'a faite en examinant le lait aigre. Cet acide est contenu dans ce qu'on appelle le petit-lait, mais il n'y est pas pur : le phosphate de chaux l'altère. Pour le séparer, on ajoute au lait aigre de l'eau de chaux; il se forme un lactate de chaux, et le phosphate de chaux se précipite; on le sépare, et l'on précipite ensuite la chaux du lactate par l'acide oxalique. L'acide lactique reste pur.

M. Braconnot, en examinant du suc de betterave aigri, avait trouvé un acide auquel il avait donné le nom de *nancéique*, du nom de la ville de Nanci, où il professe la Chimie; mais on a remarqué que l'acide nancéique était identique avec l'acide lactique. Ainsi, comme nous l'avons dit, l'acide lactique est le produit de la décomposition des substances végétales et animales mélangées.

Cet acide a une saveur aigre. Il se présente sous forme d'un liquide sirupeux; il n'est point

SCD Lyon 1

volatil, différant en cela de l'acide acétique, avec lequel il a de grands rapports.

Les lactates de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, de plomb, sont solubles. Ceux de zinc, de manganèse, de fer, de cobalt, de cuivre, de nickel, d'argent, de mercure, cristallisent très bien.

L'acide lactique ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxigène. Il n'a pas été analysé; il est le produit des forces de la nature, et c'est parce qu'il ne contient pas d'azote que je le range parmi les acides végétaux.

Tannin ou acide tannique

Je terminerai l'histoire des acides végétaux, qui ne sont pas le produit de l'art, par celle d'une substance dont la nature est équivoque, et qu'on a placée tantôt parmi les corps neutres, tantôt parmi les bases, tantôt parmi les acides. Cette substance, que les végétaux donnent toute formée, est le *tannin*, dont on s'est servi long-temps sous le nom de *tan* pour durcir les peaux, et les rendre imperméables à l'humidité.

C'est M. Séguin qui le premier a fait connaître que le *tannage* des peaux était dû à une ma-

SCD Lyon 1

tière particulière, existant dans les écorces dont on se sert pour cette opération, et il a signalé quelques-unes des propriétés du tannin.

Il suffit de prendre l'écorce du chêne, de la traiter par l'eau pour avoir le tannin; mais par ce moyen il est loin d'être pur. Au reste, quelque procédé qu'on emploie, je ne sais si l'on peut se flatter de l'avoir pur. M. Berzelius a cherché à perfectionner ces procédés. Pour avoir le tannin, nous nous servons d'une infusion de noix de galle; nous saturons par le carbonate de potasse; il se forme aussitôt un précipité blanc, abondant, et l'on a un liquide coloré. Il faut que l'opération se fasse à une température basse ou en hiver, sans quoi le précipité se dissoudrait. On lave ce précipité; on le décompose par l'acétate de plomb, et l'on décompose ensuite le tannate de plomb par l'acide hydrosulfurique. Le tannin reste en dissolution. On évapore la dissolution jusqu'à siccité, et l'on traite par l'éther sulfurique; l'éther dissout le tannin et ne dissout pas la matière qui l'altère, et que l'on désigne vaguement par le nom de *matière extractive*.

SCD Lyon 1

On peut précipiter le tannin des infusions de noix de galle par un acide.

En saturant l'infusion de noix de galle par la potasse, on forme du gallate de potasse qui reste en dissolution, et du tannate de potasse qui se précipite à une température basse, et par là on peut séparer l'acide du tannin.

Le tannin a une saveur astringente comme celle de toutes les écorces. Il se dissout bien dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution dans l'éther est une chose qu'il faut remarquer; c'est là-dessus qu'est fondé le procédé pour le séparer.

Le tannin précipite promptement une dissolution de gélatine ou de colle-forte.

Il précipite abondamment par les acides et par les alcalis. Il précipite aussi par divers sels, par le chlorure d'étain, par exemple.

Ainsi voilà un corps bien caractérisé.

Ce corps n'a pas de propriétés acides que nous puissions constater par les réactifs, car alors il n'y aurait pas de doute sur sa classification. Il se combine avec les bases, et sous ce rapport on peut bien le considérer comme un acide; mais

SCD Lyon 1

il se combine aussi avec les acides, et il peut être considéré comme une base. L'acide sulfurique surtout précipite le tannin.

Il me reste à vous parler de deux acides qui sont le produit de l'art: l'un est l'acide *mucique*, et l'autre l'acide *succinique*.

L'acide mucique a été découvert par Scheèle, en traitant le sucre de lait.

En prenant la gomme, les matières mucilagineuses, en les traitant par une quantité double d'acide nitrique pas trop concentré, et en faisant chauffer, l'acide nitrique se décompose, et l'on voit se précipiter une poudre blanche qui est l'acide mucique. Si l'on chauffe trop fort, on transforme l'acide mucique en acide oxalique.

En traitant une partie du sucre de lait par six parties d'acide nitrique, on obtient aussi l'acide mucique.

Cet acide ne cristallise pas, ou ses cristaux sont infiniment petits. L'eau en dissout à peu près $\frac{1}{80}$ de son poids. Sa saveur est très faible; il est insoluble dans l'alcool. Exposé à l'action de la chaleur, il ne se fond pas, mais il se décompose en

SCD Lyon 1

donnant les produits que donnent toutes les matières végétales, et de plus un acide particulier que l'on a désigné par le nom d'acide *pyro-mucique*. Il laisse dans cette décomposition un charbon volumineux.

Il se combine avec les bases, et précipite l'eau de chaux, de baryte et de strontiane.

Il précipite encore les nitrates de plomb, d'argent, de mercure. Vous voyez que c'est un acide qui a une certaine énergie.

L'acide mucique contient { 6 atomes de carbone. 8 atomes d'oxigène. 5 atomes d'hydrogène.

Il a pour nombre équivalent 13,2102.

Il a la propriété de rougir les couleurs bleues végétales.

Le second acide dont nous devons parler, ou l'acide *succinique*, est aussi produit par l'art. On l'obtient d'une substance que l'on trouve sur les côtes nord de la Prusse et sur les côtes de la Baltique, enfouie dans la terre, dans le sable. Cette matière, que l'on nomme *ambre* ou *succin*, est employée pour former avec les huiles des vernis

SCD Lyon 1

très durs. En distillant le succin, il en résulte divers produits : une matière huileuse, des gaz résultant de la décomposition, et enfin un acide qui lui-même est le résultat de la décomposition du succin. Je dis que cet acide ne préexistait pas dans la matière distillée; en effet, si l'on traite l'ambre comme le benjoin, on ne retire pas d'acide succinique.

L'acide succinique ainsi obtenu est brun, et a une odeur fétide, due à une huile particulière.

On trouve l'acide succinique dans le commerce. Il est produit quand on fait les vernis avec le succin, et on le recueille.

Pour le purifier, comme il est volatil, on le redistille à une faible chaleur, et on l'obtient en beaux cristaux blancs. Il contient cependant encore de l'huile.

Le meilleur moyen de le purifier est de le saturer avec de la potasse, de le traiter par le charbon animal, et de lui enlever ensuite la potasse par l'acide tartrique, qui forme un bi-tartrate de potasse insoluble; ou bien on décompose le succinate de potasse purifié par l'acétate de

SCD Lyon 1

plomb, et l'on décompose ensuite le succinate de plomb par l'acide hydrosulfurique ou par l'acide sulfurique.

On peut obtenir l'acide succinique cristallisé en aiguilles fort allongées. Il a une saveur acide, mais qui ne l'est pas fortement, et qui est mêlée à une saveur brûlante, due à une portion d'huile.

Il se fond facilement au-dessus de 100° de chaleur; il se volatilise, et remplit la cornue de belles aiguilles. Mais il faut faire passer un courant de gaz pour faciliter la sublimation, sans quoi il y aurait une partie de l'acide décomposée.

Il est soluble dans l'eau froide, qui en prend $\frac{1}{15}$; dans l'eau chaude, il est beaucoup plus soluble.

L'alcool le dissout en grande quantité.

Il sature très bien toutes les bases, et donne des sels solubles avec la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, la chaux. Il est employé comme réactif pour séparer le fer du manganèse.

L'acide benzoïque et l'acide succinique peuvent se confondre; voici le moyen de les distinguer. Les dissolutions d'acétate de plomb, de chlorure de plomb, de nitrate de plomb, de ni-

SCD Lyon 1

trate d'argent, donnent des précipités par l'acide succinique. L'acide benzoïque est une matière inflammable.

L'acide succinique contient { 4 atomes de carbone. 3 atomes d'oxigène. 2 atomes d'hydrogène.

Il a pour nombre équivalent 6,30707.

Voilà notre examen des acides terminé, et quoique nous ayons marché assez rapidement, nous avons présenté un tableau assez complet de leurs propriétés principales pour pouvoir les reconnaître.

Ayant terminé l'histoire des acides, nous allons commencer l'étude d'une autre classe de corps que nous avons désignés par le nom d'*alcalis*.

On ne soupçonnait pas autrefois qu'il y eût des alcalis végétaux; dans quelques circonstances cependant, on avait obtenu des produits qui auraient dû en faire concevoir l'existence; mais on était si loin de l'idée des alcalis végétaux, qu'on présumait que les substances que l'on obtenait étaient le résultat des préparations employées. M. Séguin avait bien fait quelques remarques qui

SCD Lyon 1

pouvaient mettre sur la voie; il était réservé à M. Sertuerner de faire naître l'idée qu'il pourrait y avoir des bases salifiables toutes formées dans les végétaux. Ce fut en 1805 qu'il fit sa découverte en examinant l'opium; cependant ce ne fut que bien plus tard, dans l'année 1816, que Sertuerner, ayant repris son travail sur l'opium, constata qu'il contenait une base salifiable toute formée, à laquelle il donna le nom de morphine, et qu'il signala comme devant être rangée dans la classe des alcalis. Dès que les chimistes eurent la pensée que des alcalis végétaux pouvaient être donnés par la nature, ils s'occupèrent à les rechercher. Pelletier et Caventou se distinguèrent dans ce genre d'analyse; ils ont découvert plusieurs substances alcalines; d'autres chimistes en ont découvert aussi, et les recherches ne se ralentissent pas. Aussi compte-t-on maintenant un grand nombre d'alcalis : on en porte le nombre à 16.

Mais quelques-unes de ces substances ont des propriétés qui n'ont pas été vérifiées, et l'on doit attendre, avant de les admettre au rang des al-

SCD Lyon 1

calis, qu'elles aient été soumises à de nouvelles épreuves. Il en existe dix dont la nature est bien déterminée.

Ces substances ont une composition commune; elles sont toutes formées de carbone, d'hydrogène, d'oxigène et d'azote : elles doivent donc, dans beaucoup de circonstances, présenter une manière d'être à peu près semblable; en sorte qu'il est bien plus difficile d'apercevoir les différences qui distinguent ces diverses bases, que d'apercevoir celles qui distinguent les bases métalliques.

Dans l'étude que nous nous proposons de faire, nous ne voulons nous occuper que des principales; et je vais d'abord parcourir les propriétés qui leur sont communes.

D'abord, nous nommerons ces dix substances : ce sont la *morphine*, la *narcotine*, la *strychnine*, la *brucine*, la *quinine*, la *cinchonine*, la *vératrine*, l'*émétine*, la *delphine*, la *solanine*.

Voilà ces bases : je ne les étudierai pas toutes, parce qu'elles ne sont pas assez différentes les unes des autres pour faire l'objet d'une étude approfondie dans un cours.

SCD Lyon 1

Ces substances existent dans les végétaux, non pas isolées, elles y sont toujours en combinaison avec un acide particulier, qui, en général, est l'acide malique ; ainsi, voilà un nouveau rôle que nous voyons remplir à cet acide. Indépendamment de l'acide malique, il y a d'autres acides qui sont combinés avec les bases, comme l'acide gallique. Dans l'opium, l'alcali est combiné avec un acide particulier, l'acide *méconique*.

Toutes les bases végétales, avons-nous dit, ont la même composition : le carbone, l'hydrogène, l'oxigène et l'azote les forment.

Ces bases sont extrêmement peu solubles dans l'eau ; c'est un caractère très remarquable : il y en a qui demandent plus de 16,000 parties d'eau pour se dissoudre. Elles sont un peu plus solubles à chaud ; mais elles sont toutes solubles dans l'alcool ; c'est là leur véritable dissolvant ; c'est celui que l'on emploie pour les extraire des végétaux. Il y en a quelques-unes qui sont solubles dans l'éther.

Ces bases ont des propriétés alcalines très prononcées, c'est-à-dire qu'elles ont une réaction

SCD Lyon 1

alcaline non équivoque ; elles verdissent le sirop de violettes ; elles rappellent au bleu la couleur du tournesol altérée par un acide ; enfin, elles ont la propriété de neutraliser complètement les acides.

Cette propriété de neutraliser les acides est si grande, qu'elles peuvent précipiter de leurs dissolutions la plupart des oxides métalliques ; mais, comme alcalis peu solubles, elles sont elles-mêmes précipitées par les alcalis solubles, en y comprenant la magnésie. Ainsi la potasse, la soude, la chaux, la baryte, la strontiane, la magnésie, précipitent les alcalis végétaux de leurs dissolutions.

D'après cet exposé, vous concevez que leur préparation devient facile. Elles sont, disons-nous, combinées avec un acide ; cet acide, qui est soluble, forme des combinaisons solubles : il suffira donc de traiter le végétal par l'eau pour avoir le sel ; mais les alcalis végétaux sont insolubles, et précipités par les bases solubles, comme l'ammoniaque, par exemple. Ainsi en ajoutant l'ammoniaque, il y aura précipité, mais ce pré-

SCD Lyon 1

cipité sera impur : on lavera. Nous avons dit aussi que les bases végétales étaient solubles dans l'alcool ; on prendra la base desséchée, et on la dissoudra dans l'alcool.

On peut modifier ce procédé ; mais voilà généralement de quelle manière on peut avoir les alcalis végétaux.

Quelquefois, pour rendre le sel végétal plus soluble, on ajoute un acide minéral, l'acide hydrochlorique, l'acide sulfurique.

En supposant les bases végétales pures, elles ont une amertume particulière souvent intolérable. Lorsqu'elles sont mises en dissolution avec un acide, leur amertume se fait encore mieux sentir. Le quinquina a une amertume très forte, qu'il doit aux bases qu'il renferme. Si l'on sépare ces bases et qu'on les unisse avec un acide, l'amertume est augmentée.

Nous avons déjà dit que les bases végétales contenaient les trois élémens des végétaux : le carbone, l'hydrogène, l'oxigène, plus l'azote. On a douté de la présence de l'oxigène dans quelques-unes ; mais l'azote paraît le principe essen-

SCD Lyon 1

tiel pour former les bases alcalines, du moins il ne manque dans aucune.

Plusieurs bases végétales ont été analysées, et l'analyse a fait voir que leur poids atomistique était énorme. Le nombre équivalent de la brucine est plus grand que 52; il dépasse de beaucoup celui d'aucune base minérale. Le poids atomistique de la vératrine est exprimé par 75, nombre encore plus grand.

Dans les minéraux, nous avons vu les nombres atomistiques se compliquer à mesure que l'on faisait de nouvelles combinaisons : on combine de l'acide sulfurique, dont le nombre est 5, avec une base dont le nombre est 6, et l'on a 11; on ajoute à ce sulfate une autre base, et l'on a un nombre double; et si l'on ajoute de l'eau, le nombre est plus grand encore. Eh bien, dans les alcalis végétaux, nous avons quatre élémens; il est probable qu'ils forment deux à deux, ou trois à trois, des combinaisons particulières, lesquelles s'unissent entre elles. Cette manière de voir peut nous aider du moins à comprendre l'énormité de leurs poids atomistiques.

SCD Lyon 1

Les alcalis végétaux sont très riches en carbone ; ils en contiennent jusqu'à 72, 78 atomes : l'émétine en a 64. Ils contiennent aussi une assez grande quantité d'hydrogène, mais très peu d'oxigène et 1 atome d'azote.

Les bases végétales sont caractérisées par la présence constante de l'azote, par une grande quantité de carbone et d'hydrogène ; ce qui rapproche ces substances des matières inflammables des végétaux, matières qui doivent leurs propriétés à une grande quantité de carbone et d'hydrogène, et à peu d'oxigène. Les alcalis brûlent aussi très bien à l'air.

Les résines, qui sont des matières inflammables des végétaux, se dissolvent dans l'alcool ; les bases végétales s'y dissolvent aussi.

En exposant les bases végétales à l'action de la chaleur, elles donnent les mêmes produits que les matières animales, à cause de la présence de l'azote. Elles donnent constamment de l'ammoniaque, par exemple.

Quand on les traite par l'acide sulfurique, l'acide nitrique, elles sont altérées, charbonnées.

SCD Lyon 1

L'acide nitrique donne naissance aux mêmes produits qu'avec les substances végétales, et de plus à une substance particulière que nous ferons connaître, et que donnent les matières animales (l'amer).

Enfin, toutes les bases végétales sont précipitées de leurs dissolutions neutres par l'infusion de noix de galle : l'acide gallique et le tannin opèrent tous deux cette précipitation.

Quand on analyse les bases végétales, on voit qu'elles sont soumises aux mêmes lois que les autres corps, qu'il doit y avoir des nombres finis d'atomes; mais les nombres qui expriment les poids atomistiques étant très grands, ils ne permettent pas de rectifier des résultats où l'on aurait pu commettre quelque erreur.

Il y a dans la morphine, par exemple, 38 atomes de carbone; pour peu qu'on se trompe de 1 atome, il sera difficile de corriger le résultat de l'analyse de cette substance, surtout quand on trouve 24 $\frac{1}{2}$ d'oxigène, 6 d'oxigène et 1 d'azote.

Nous allons maintenant nous occuper de l'examen de quelques-unes des espèces des bases vé-

SCD Lyon 1

gétales. Nous commencerons par la morphine.

L'opium n'est autre chose que le suc qui sort du fruit d'une espèce de pavot croissant dans le Levant. Ce pavot est aussi cultivé en France. Celui duquel on retire l'huile d'œillet donne un suc qui contient aussi, mais en petite quantité, l'opium. Les pavots d'Orient sont les plus riches en cette substance.

C'est de l'opium que l'on retire la *morphine*. Cette base n'y est pas seule, elle est unie avec une autre base, désignée sous le nom de *narcotine*, combinée avec un acide particulier, l'acide *méconique*. L'opium contient encore une matière grasse, analogue au caoutchouc.

Si l'on veut constater la présence de la morphine dans une substance végétale, il suffit de la faire infuser dans l'eau, de verser un alcali sur l'infusion, de l'ammoniaque, par exemple, et il se formera un précipité très abondant. C'est de cette manière qu'on peut retirer la morphine de l'opium.

Un procédé si simple vous fait concevoir qu'on aurait dû trouver cette base plus tôt; mais les idées

des chimistes n'étaient pas portées à reconnaître ni même à soupçonner l'existence des bases végétales.

Après avoir traité l'opium comme nous venons de dire, on prend le précipité, on le lave à l'eau froide, on le dissout dans l'alcool, on le traite ensuite par le charbon animal, et l'on a une morphine blanche assez pure. Cependant elle peut encore renfermer de la narcotine.

Si l'on veut avoir la morphine très pure, il faut procéder autrement.

On forme une infusion d'opium, et ensuite on évapore; on redissout l'extrait dans 2 ou 3 parties d'eau, et l'on a un liquide auquel on ajoute de l'éther sulfurique. Pourquoi de l'éther, dira-t-on? c'est qu'il dissout la narcotine et ses sels, et qu'il ne dissout ni la morphine ni les sels de morphine. Il se forme deux couches dans le liquide, parce que l'éther ne se mêle pas avec l'eau; la couche supérieure sera formée par l'éther, et contiendra la narcotine et ses sels, et une matière grasse qui l'accompagne. L'éther dissout toutes les matières grasses.

La couche inférieure, qui est aqueuse, renfermera la morphine : on décante la partie supérieure, et par la distillation on retrouve à peu près tout son éther. Une fois que l'on a la dissolution aqueuse, on y verse l'ammoniaque, qui donne un précipité de morphine que l'on dissout dans l'alcool et que l'on traite par le charbon animal. On pourrait combiner la morphine avec un acide pour la traiter par le charbon; on l'aurait plus pure par ce moyen.

On indique encore d'autres procédés pour extraire la morphine : par exemple, on sature l'infusion d'opium avec du sel marin qui précipite les sels de narcotine, mais qui ne les précipite pas complètement; on prend le liquide surnageant, et l'on a une morphine assez pure.

Propriétés de la morphine.

Voici les propriétés de la morphine.

Parfaitement blanche. Cristallisée en prismes quadrangulaires allongés.

Elle est parfaitement blanche. On l'obtient cristallisée en petits prismes quadrangulaires allongés, par l'évaporation de sa dissolution alcoolique.

Saveur amère.

Sa saveur est amère, même très amère. L'eau

froide n'en dissout pas; l'eau bouillante en prend environ $\frac{1}{100}$.

La dissolution de morphine ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide.

La morphine se dissout dans l'alcool : 40 parties d'alcool absolu en dissolvent 1 de morphine à froid; à chaud, il ne faut que 30 parties d'alcool pour en dissoudre 1 de morphine.

Cette base ne se dissout pas sensiblement dans l'éther, ce qui la distingue de la narcotine et donne le moyen de les séparer.

Elle se dissout très bien dans les huiles fixes et volatiles. On se sert de cette propriété pour l'administrer. Une substance insoluble a peu d'action sur l'économie animale.

Elle fuse à une température qui n'est pas très élevée; elle se décompose par l'action de la chaleur, et une vapeur blanche de carbonate d'ammoniaque se dégage. Ainsi soumise à l'action de la chaleur, elle fuse d'abord sans se décomposer. Le liquide de la fusion est coloré; il perd sa couleur par le refroidissement et cristallise. Si l'on chauffe plus fort, il se forme du carbonate

d'ammoniaque, et une matière huileuse qui est le résultat de cette décomposition.

La morphine chauffée à l'air s'enflamme.

Si l'on chauffe la morphine à l'air, elle s'enflamme; c'est presque une substance résineuse.

100 parties de morphine contiennent. . . . . { 72,02 carbone. 7,01 hydrogène. 5,53 azote. 14,84 oxigène.

Elles renferment deux proportions d'eau, et a pour nombre équivalent 40,2.

Composition atomistique de la morphine. . . . . { 38 atomes de carbone. 24 ½ atomes d'hydrogène. 1 atome d'azote. 6 atomes d'oxigène.

Il nous reste à parler des combinaisons de cette substance avec les acides.

Composition de la morphine $C^{38} H^{24\frac{1}{2}} Az^{1} O^{6}$

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER, rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

de rappeler les propriétés, et plusieurs sels qui tous sont à base de potasse. Ces sels sont le phosphate de potasse, l'acétate de potasse, le lactate de potasse. Scheèle avait déjà rendu sensible la présence de la potasse dans le lait par l'acide tartrique. La matière caséeuse renferme une quantité assez considérable de phosphate de chaux; Scheèle, en examinant un caséum, avait trouvé $\frac{1}{10}$ de phosphate de chaux; M. Berzelius en a trouvé moitié moins. Le lait qui sert de nourriture aux jeunes animaux doit renfermer ce qui peut solidifier les os.

La densité du lait est plus grande que celle de l'eau.

L'urine, suivant M. Berzelius, renferme des acides libres, parmi lesquels se trouve l'acide phosphorique; ces acides sont nécessaires pour tenir en dissolution le phosphate de chaux. Mais le principe essentiel de l'urine est l'urée, et nous avons indiqué comment on pouvait l'obtenir. L'urine, abandonnée au repos, laisse déposer cette matière sablonneuse qui est l'acide urique, laquelle devient rouge, et dont les grains aug-

SCD Lyon 1

mentent à mesure que l'urine reste plus de temps abandonnée à elle-même ; il se forme ensuite de l'ammoniaque, et dans quelques cas particuliers des sels ammoniacaux magnésiens. Les matières qui entrent dans l'urine dépendent des dispositions des individus et des alimens dont ils se nourrissent : elle contient presque toujours des phosphates de chaux et d'ammoniaque ; mais elle renferme aussi toutes les matières salines qui font partie des alimens. On trouve aussi dans l'urine des hydrochlorates, des sulfates, du sel marin ; l'urine de l'homme contient plus de sel marin que celle des animaux. L'analyse de l'urine est extrêmement compliquée : elle contient douze ou quinze substances.

M. Berzelius a trouvé du lactate d'ammoniaque dans l'urine, de l'acide lactique libre, et des phosphates terreux à base de chaux et de magnésie, qui se déposent quand l'urine est en repos.

Mais les urines varient suivant la nature des animaux : celles des animaux herbivores contiennent de l'acide benzoïque.

Avant de quitter l'urine, je dois dire quelques

SCD Lyon 1

mots sur les concrétions qu'elle forme. On donne le nom de *calculs* à des matières concrètes, d'une nature assez variable : on en a trouvé qui étaient formés d'acide urique, de phosphate de chaux, de phosphate ammoniaco-magnésien ; il y a le calcul que l'on désigne par le nom de *calcul fusible;* le calcul cystique, le calcul formé d'oxalate de chaux.

Le calcul d'acide urique est formé de couches concentriques. Sans noyau, ce calcul n'aurait pas lieu; on le reconnaît aisément, parce qu'il est soluble dans l'alcool et qu'il brûle en donnant un résidu très faible.

Le calcul mural ou d'oxalate de chaux est rugueux à sa surface et cause de très grandes douleurs. Il n'est pas soluble dans l'alcool ni dans les acides, à moins qu'ils ne soient concentrés. Quand on le calcine, il donne de la chaux vive, mais il faut beaucoup de feu.

Le calcul de phosphate de chaux se distingue des autres, parce qu'étant chauffé il ne perd pas de son poids, et parce qu'il se dissout dans les acides.

SCD Lyon 1

Le calcul de phosphate ammoniaco-magnésien, se trouve surtout dans la vessie du cheval. Par la chaleur il donne de l'ammoniaque; il est très peu fusible.

Ce même calcul, mêlé avec le phosphate de chaux, présente des couches alternatives et irrégulières : on l'appelle alors calcul fusible. On peut séparer les deux matières par le vinaigre.

Le calcul cystique, découvert par Wollaston, est jaunâtre, demi-transparent, avec une texture mamelonnée. Il se dissout très bien dans les acides et dans les alcalis : il est extrêmement rare; on l'a trouvé dans la vessie d'un chien.

Examinons maintenant les tissus.

Le tissu musculaire doit être considéré comme étant de la fibrine, car il en a les caractères. Il est extrêmement compliqué : c'est un ensemble de petits vaisseaux dont la forme varie à l'infini; mais la fibrine est la matière qui forme tous ces vaisseaux.

Les cheveux, les poils, les ongles ne sont que du mucus dont les molécules sont rapprochées.

SCD Lyon 1

M. Vauquelin a fait l'analyse des cheveux : il a trouvé qu'ils ne différaient de couleur que par une huile. En traitant les cheveux par l'alcool, il en a extrait une huile blanche, même des cheveux noirs : les cheveux rouges doivent leur couleur à une huile rousse. Tous les cheveux contiennent du soufre; aussi prend-on du carbonate de plomb pour les noircir. On les noircit aussi avec le nitrate d'argent.

Le cerveau contient du phosphore. La laite des poissons est riche aussi en phosphore. Le cerveau, traité par l'alcool, donne un précipité par le refroidissement; ce précipité a les caractères des matières grasses, mais il est azoté. Le cerveau n'annonce pas la présence du phosphore par les réactifs; c'est quand il est calciné que l'on trouve le phosphore.

Nous avons le tissu osseux que nous connaissons déjà, car il renferme le phosphate de chaux et des matières animales que nous avons examinées. La partie terreuse des os est composée de 37 à 40 parties de phosphate de chaux; de 10 parties de carbonate de chaux; d'un peu de magnésie.

SCD Lyon 1

Cette partie terreuse forme à peu près la moitié des os.

L'ivoire est une substance de nature osseuse; il contient de la gélatine qui s'y conserve un grand nombre d'années.

Les dents diffèrent des os parce qu'elles contiennent une plus grande quantité de phosphate de chaux. L'émail des dents contient encore plus de phosphate que la dent elle-même.

Les coquilles ne contiennent que du carbonate de chaux.

Je terminerai par le phénomène de la respiration.

Tout le monde sait que les animaux ont une chaleur propre qui varie en général suivant les espèces, mais qui, pour les quadrupèdes et pour l'homme, ne présente pas de grandes différences. Cette chaleur est de 37°,5 pour l'homme : dans le bœuf, le chien, le lapin, le mouton, la température est à peu près la même; mais la chaleur va jusqu'à 43° pour les oiseaux.

Quelle est l'origine de la chaleur dans les ani-

SCD Lyon 1

maux? c'est une question physiologique de la plus haute importance.

On a bien vite appris que l'air jouait un grand rôle dans l'économie animale; qu'il sortait des poumons avec des qualités qu'il n'avait pas auparavant; qu'en entrant s'il contenait 0,21 d'oxigène, en sortant il contenait de l'acide carbonique. La respiration est donc un acte pendant lequel l'air atmosphérique, introduit dans le poumon, éprouve une altération, et cette altération consiste dans la production de l'acide carbonique. Ainsi l'air enlève du carbone au sang qui est dans le poumon, et l'on recueille de l'acide carbonique en place de l'oxigène introduit. Ce n'est pas tout, si l'on analyse l'air que l'on respire, on trouve que toute la quantité d'oxigène qui est entrée dans le poumon n'existe plus, soit en nature, soit en acide carbonique, après l'expiration, et qu'il y en a une portion qui a disparu d'une manière quelconque.

Cette portion d'oxigène qui a disparu n'a pu être employée qu'à former de l'eau. On pourrait supposer qu'elle est absorbée par le sang; mais

SCD Lyon 1

comme on recueille de l'acide carbonique, de l'eau et de l'azote, on ne peut admettre cette hypothèse. On peut remarquer que les produits donnés par la respiration sont les mêmes que ceux donnés par la combustion des matières animales avec l'oxide de cuivre, et peuvent s'évaluer de même.

Si l'on mesure l'air avant et après la respiration, on trouve que le volume d'azote est augmenté après la respiration.

Ainsi, dans la respiration, il y a formation d'acide carbonique, formation d'eau et dégagement d'azote.

Puisque nous savons que l'oxigène en se combinant produit la chaleur, nous aurions trouvé la cause de la chaleur animale par la formation de l'acide carbonique et de l'eau, en en déduisant toutefois la chaleur nécessaire à l'azote dégagé pour être à l'état de fluide élastique.

Mais cette cause est-elle suffisante pour produire toute la chaleur animale?

L'air expiré ne contient guère que 0,17 ou 0,17 $\frac{1}{2}$ d'oxigène. En le faisant passer à travers

SCD Lyon 1

l'eau de chaux, on forme du carbonate de chaux; mais si l'on fait passer l'air ordinaire que l'on aurait enfermé dans une vessie à travers l'eau de chaux, il n'y a pas de précipité. En mettant l'air respiré dans une éprouvette, il éteint les bougies : cependant il ne manque que 0,03 à 0,04 d'oxigène.

Suivant les expériences de M. Despretz, si l'on suppose que l'oxigène qui, pendant un certain temps, a disparu complètement par la respiration, est divisé en 100 parties, on trouvera qu'il aura produit 70,3 d'acide carbonique, et 29,7 d'eau, et l'on aura recueilli un excédant d'azote égal à 19,7 ou 20 parties.

Je le répète, ce résultat ressemble à celui de la combustion des matières animales par l'oxide de cuivre.

Mais sur quoi la combustion s'opère-t-elle? Quelle est la matière animale décomposée?

Évidemment c'est la matière colorante du sang; les autres substances qui sont dans le sang, la fibrine, les sels ne sont que des matières passives. Ce qui prouve que la matière colorante subit la

SCD Lyon 1

décomposition, c'est que le sang change de couleur par la respiration. Eh bien ! pendant cette combustion, il doit se produire de la chaleur. Que l'on brûle du carbone et de l'hydrogène pour former de l'acide carbonique et de l'eau, il y aura production de chaleur ; mais, encore un coup, cette chaleur équivaut-elle à celle de l'animal, et suffit-elle pour l'entretenir ?

Je suppose que l'on prenne un animal, qu'on le plonge dans l'eau de manière à ce qu'il puisse respirer librement et sans souffrir, et qu'on le fasse respirer sous un récipient, qu'on note la quantité de chaleur qu'il a communiquée à l'eau, et qu'on représente cette quantité de chaleur communiquée par 100.

On trouvera que la chaleur produite par la formation de l'acide carbonique représentera 61 parties ;

Que celle produite par la formation de l'eau représentera 22 parties ;

Ce qui fait en tout 83 parties de chaleur.

Il en manquera donc 17 dont nous ne pouvons pas rendre compte.

SCD Lyon 1

Jusqu'ici on n'a pas pu trouver la totalité de la chaleur que fournit un animal par celle qu'il reçoit par la formation de l'acide carbonique et de l'eau.

Cette quantité de chaleur manquant, il faut la rechercher dans les fonctions vitales : c'est une énigme complète.

Dans les oiseaux, la différence est encore plus grande : on ne trouve que 77 parties de chaleur sur 100, par la formation de l'acide carbonique et de l'eau.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

École Polytechnique. Chimie organique. Jules Légu

SCD Lyon 1

SCD Lyon 1

26e LEÇON. — 9 JUILLET 1828.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Difficulté de distinguer les alcalis végétaux. — Caractères des sels de morphine. — Strychnine. — Sels de strychnine. — Brucine. — Vératrine. — Quinine, cinchonine. — Sels de ces deux bases. — Sulfate de quinine employé comme fébrifuge. — Émétine. — Solanine. — Substances végétales neutres. — On peut les diviser en quatre groupes : — substances solubles, — substances inflammables, — substances colorantes, — et matières azotées. — Du sucre. — Il y en a quatre espèces : — sucre de cannes, — de raisins, — de champignons, — sucre incristallisable. — Préparation du sucre de cannes et de betteraves. — Les fruits contiennent une espèce particulière de sucre, qui est le sucre de raisins. — Emploi de la cristallisation lente et de la cristallisation rapide pour fabriquer le sucre de betteraves. — Terrage du sucre. — Sucre de raisins. — De miel. — Sucre d'amidon. — Sucre incristallisable.

Dans la dernière séance, nous avons vu les caractères généraux des bases alcalines : je n'y

SCD Lyon 1

reviendrai pas. Nous avons commencé l'histoire de la morphine, et il nous reste à parler de quelques-unes de ses combinaisons.

Les combinaisons des bases alcalines avec les acides sont assez peu distinctes les unes des autres; ce n'est qu'en les comparant, sous tous les rapports, que l'on parvient à se faire une idée nette de chaque sel. Formées des mêmes principes, les bases alcalines ne présentent pas de grandes variations, et leurs propriétés n'offrent que des différences très légères. Les sels de morphine, comme la plupart des autres sels, ont une saveur amère plus ou moins forte, et plus grande que celle des bases, attendu que les acides les rendent plus solubles. Dans les combinaisons des acides avec les bases végétales, les acides ne neutralisent pas toutes leurs propriétés, du moins leur amertume; les acides ne font que l'augmenter. Il en est autrement pour les bases minérales.

Les sels de morphine, dont nous devons nous occuper ici spécialement, sont solubles dans l'eau.

SCD Lyon 1

La noix de galle produit un précipité dans leurs dissolutions.

L'acide nitrique concentré a la propriété de rougir les sels de morphine.

Mais la brucine a aussi la propriété de donner une couleur rouge avec l'acide nitrique.

Il est, comme vous voyez, fort difficile d'avoir un caractère saillant, spécial pour chaque base; elles sont assez difficilement distinguées les unes des autres; et si l'on avait un mélange formé avec plusieurs bases, il serait impossible de les séparer si l'on opérait sur de petites quantités.

La morphine a une propriété importante autant que distinctive; c'est celle de donner une couleur bleue avec le perchlorure de fer. Un excès d'acide empêche la couleur de se manifester. La découverte de ce caractère est due à M. Robiquet.

Le sulfate de morphine cristallise bien en ramifications; il est soluble dans l'eau : il ne demande que 2 parties d'eau pour en dissoudre 1. L'hydrochlorate de morphine demande 16 ou

20 parties d'eau pour en dissoudre 1. L'acétate de morphine cristallise ; le phosphate de morphine donne des cubes.

L'acide nitrique attaque la morphine. Si l'on veut obtenir du nitrate de morphine, il faut prendre de l'acide nitrique très faible : alors il n'agit pas sur la morphine.

La morphine, en raison de son insolubilité, n'a pas une action bien forte sur l'économie animale : 12 grains ou 63 centigrammes n'ont produit aucun effet sur un chien ; mais une quantité moitié moindre de morphine étant dissoute dans l'huile produit un effet mortel.

Les contre-poisons de la morphine, c'est-à-dire de ses dissolutions, sont l'émétique, l'infusion de café et la noix de galle : il se forme alors des composés insolubles bien moins énergiques.

A côté de la morphine et dans la même substance se trouve la *narcotine ;* c'est M. Robiquet qui a porté l'attention des chimistes sur cette base. Ses propriétés ne sont pas bien marquées : elle n'a pas de réaction alcaline ; elle se combine avec

les acides; elle est peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool.

Ce qui la distingue de la morphine, c'est qu'elle n'a pas d'amertume, qu'elle se dissout bien dans l'éther, qu'elle ne se colore pas en rouge par l'acide nitrique, ni en bleu par le perchlorure de fer. Elle a moins d'action sur l'économie animale que la morphine, et produit la stupeur.

Il est une base extrêmement énergique sur l'économie animale, c'est la *strychnine*, que l'on a trouvée dans les végétaux nommés *strychnos*, c'est-à-dire dans la noix vomique, dans la fève de Saint-Ignace, dans le bois de couleuvre.

Il existe un poison célèbre dans les Indes orientales, à Bornéo, qui est donné par une espèce de strychnos. Le suc de ce végétal est extrêmement vénéneux; les habitans de ce pays s'en servent pour empoisonner leurs flèches.

La strychnine a été découverte et étudiée par MM. Pelletier et Caventou. Pour l'obtenir, on prend la fève de Saint-Ignace, on la râpe; on la

SCD Lyon 1

traite par l'éther pour lui enlever une matière grasse qu'elle contient (l'éther est le dissolvant de toutes les matières grasses ou inflammables); on traite ensuite par l'alcool qui dissout la strychnine. Cependant on ne l'a pas pure par ce moyen; elle est combinée avec un acide que l'on appelle l'*acide igazurique*, et qui paraît n'être que l'acide malique. On enlève cet acide par une base quelconque; la strychnine se précipite; on lave à froid, et on la dissout enfin dans l'alcool chaud.

On peut encore obtenir la strychnine en versant de l'acétate de plomb sur la fève de Saint-Ignace qui a été traitée par l'éther. On forme un acétate de strychnine très soluble, que l'on décompose par un alcali.

La strychnine cristallise très bien en prismes à quatre pans. Son amertume est insupportable; c'est le plus haut degré d'amertume connue. Chauffée, elle ne se fond pas; elle se décompose à environ 320°. Elle ne perd pas d'eau, ainsi elle n'est pas hydratée. Elle se dissout dans l'alcool, et ne se dissout pas sensiblement dans l'éther

SCD Lyon 1

Il faut 7000 parties d'eau froide pour en dissoudre 1; l'eau bouillante en dissout un demi-centième de son poids : les huiles volatiles la dissolvent bien.

Cette base se combine avec les acides. Avec l'acide sulfurique, on a un sel qui cristallise en petits cubes.

La strychnine a une action très forte sur l'économie animale; c'est un des poisons les plus violens; elle produit la raideur dans tous les membres : c'est le phénomène que l'on nomme *tétanos*.

La strychnine n'est pas seule dans les végétaux dont nous venons de parler; elle y est accompagnée de la *brucine*, que l'on a d'abord trouvée dans l'écorce de la fausse angusture. On extrait la brucine par des procédés à peu près semblables à ceux que nous avons déjà exposés.

La brucine se fond sans se décomposer à une température peu élevée, et prend l'aspect du sucre en fusion; par le refroidissement, elle ressemble à une matière résineuse. 500 parties d'eau bouillante en dissolvent 1. Elle est bien plus so-

SCD Lyon 1

luble dans l'alcool que la strychnine. Elle rappelle au bleu le tournesol rougi par un acide.

MM. Pelletier et Caventou ont aussi trouvé dans les semences de la cévadille une base alcaline que l'on a désignée par le nom de *vératrine*, parce qu'elle est contenue dans plusieurs plantes de la famille *veratrum*. Cette base ne cristallise pas; elle se fond à une température de 50°, et forme des sels qui prennent l'apparence de la gomme. Ses propriétés sont analogues à celles de la strychnine : elle produit le tétanos; mais il en faut une bien plus grande quantité.

On trouve dans les deux espèces de quinquina deux alcalis, la quinine et la cinchonine. Le quinquina jaune contient davantage de quinine que de cinchonine; le quinquina gris, au contraire, contient beaucoup plus de cinchonine que de quinine.

Ces deux bases ont des propriétés analogues. Elles sont toutes deux fébrifuges; mais la quinine l'est à un plus haut degré que la cinchonine.

On les obtient en grand en traitant les quin-

SCD Lyon 1

quinas par l'eau, contenant une petite quantité d'acide sulfurique, cinq centièmes d'acide environ; on emploie la chaux qui sépare les bases, et l'on dissout dans l'alcool. Ce procédé est assez économique; il donne les deux bases réunies.

La quinine étant plus soluble que la cinchonine, on pourrait les séparer jusqu'à un certain point par cette propriété, mais il resterait toujours une certaine quantité de cinchonine dans la dissolution. On opère mieux cette séparation en employant l'éther sulfurique, qui dissout très bien la quinine et ne dissout pas la cinchonine. L'emploi de l'éther étant dispendieux, on peut séparer les bases par l'acide sulfurique. Le sulfate acide de cinchonine étant beaucoup plus soluble que le sulfate acide de quinine, celui-ci se précipitera, et l'autre restera en dissolution.

La quinine ne cristallise pas, ou très difficilement. MM. Pelletier et Caventou, à qui l'on doit la découverte de cette base, sont cependant parvenus à l'avoir cristallisée par une évaporation spontanée.

SCD Lyon 1

La saveur de la quinine est extrêmement amère, plus amère que celle du quinquina, qui ne doit ses propriétés qu'à la quinine ou à la cinchonine.

La quinine se fond ; elle prend l'aspect d'une résine, et perd 1 atome d'eau.

La cinchonine exposée au feu ne perd pas d'eau, et donne un produit cristallin que l'on n'a pas examiné.

La quinine est insoluble dans l'eau froide ; 200 parties d'eau chaude en dissolvent 1 ; elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

La quinine contient { 75,02 de carbone. 8,45 d'azote. 6,66 d'hydrogène. 10,43 d'oxigène.

Son nombre équivalent est 45,91, nombre extrêmement grand.

Elle se combine très bien avec les différens acides et forme des sels ; mais parmi ces sels le plus remarquable, est le sulfate que l'on emploie

SCD Lyon 1

aujourd'hui comme fébrifuge, parce qu'il est plus efficace que la quinine elle même. Tous les sels de quinine sont extrêmement amers; ils cristallisent avec un éclat nacré; ils sont très solubles dans l'eau, quelques-uns dans l'alcool et dans l'éther; ils sont précipités par les oxalates et les tartrates. Le sulfate de quinine cristallise en aiguilles minces; il n'est pas très soluble dans l'alcool, encore moins dans l'éther; il contient 8 atomes d'eau. Cette eau peut s'échapper par un air sec.

Le bi-sulfate de quinine contient une quantité double d'acide; il est aussi employé comme fébrifuge : il contient 16 parties d'eau. Comme l'acide et l'eau augmentent le poids, les fabricans ne manquent pas de faire du bi-sulfate au lieu de faire du sulfate neutre. Le bi-sulfate cristallise très bien en prismes quadrangulaires. 11 parties d'eau en dissolvent 1 de ce sel.

La quinine se combine avec l'acide nitrique. Quand on fait évaporer un nitrate de quinine ou de cinchonine, le sel se fond et se forme en

SCD Lyon 1

globules dans le liquide; il change de nature, il s'hydrate.

Au bout d'un certain temps, les petits globules se changent en petits cristaux prismatiques, qui ont leur pied dans les globules. Cette propriété est remarquable, et l'on peut s'y attacher comme caractère.

Les autres sels de quinine ne nous offrent rien de particulier.

La cinchonine s'obtient particulièrement du quinquina gris. Elle se distingue de la quinine par sa forme cristalline qui est un prisme quadrangulaire. Elle rétablit les couleurs bleues altérées par les acides. Elle est insoluble dans l'eau froide : 2500 parties d'eau chaude en dissolvent 1.

Le sulfate neutre de cinchonine cristallise en prismes rhomboïdaux terminés en biseau; il n'est pas très soluble; 504 parties d'eau en dissolvent 1. Il contient 2 atomes d'eau.

Le bi-sulfate de cinchonine est très soluble; il cristallise en beaux octaèdres, et se dissout dans la moitié de son poids d'eau.

SCD Lyon 1

Ainsi les caractères de ces deux bases sont faciles à reconnaître. Elles ont des propriétés communes, celles d'être fébrifuges; elle ont des propriétés qui les distinguent, comme nous venons de l'exposer. Nous ajouterons que l'acétate acide de quinine cristallise en aiguilles, tandis que celui de cinchonine ne donne qu'une masse gommeuse.

On a donné le nom d'*émétine* à la base que l'on retire de l'ipécacuanha, en traitant un extrait aqueux de cette substance par l'alcool et en décomposant le sel d'émétine par la magnésie. L'émétine est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Elle forme des sels avec les acides, mais ne cristallise pas; elle n'est précipitée ni par les oxalates ni par les tartrates.

Je citerai encore une base qui pourrait avoir quelque intérêt, parce qu'elle accompagne des substances qui se trouvent dans les alimens; c'est la *solanine*, que M. Desfosses, pharmacien, a extraite de la pomme de terre, ou plutôt des germes de la pomme de terre, des baies de la

SCD Lyon 1

morelle, des feuilles et des tiges de la douce-amère. Pour l'obtenir, il suffit de prendre le suc de ces *solanum*, de le précipiter par l'ammoniaque, et de traiter le précipité par l'alcool. Cette base est complètement insoluble ; elle se présente comme une poudre; elle sature les acides, et forme des sels neutres. Elle agit comme vomitif.

Voilà la classe des substances alcalines terminée ; nous allons nous occuper d'une autre classe de substances que l'on a nommées *neutres* ou *indifférentes*, dans ce sens qu'elles ne sont ni acides ni alcalis ; mais cette dernière classe comprend un très grand nombre de substances. On peut les subdiviser en groupes : l'amidon, le sucre, et d'autres corps qui se dissolvent dans l'eau et ont des propriétés particulières, formeraient le premier groupe; les substances inflammables, les huiles, les huiles essentielles, les corps gras, soit qu'ils viennent des végétaux ou des animaux, formeraient le second (les corps gras venant des animaux ne contiennent pas d'azote); un troi-

SCD Lyon 1

sième groupe serait formé des substances colorantes, et le dernier serait composé des matieres contenant de l'azote, ou des matières animalisées.

Le premier de ces groupes peut être caractérisé par sa composition : les substances qu'il renferme contiennent de l'hydrogène et de l'oxigène, exactement dans les proportions qui forment l'eau.

Le deuxième groupe, celui des matières inflammables, peut se distinguer aussi par sa composition. Relativement aux proportions de l'eau, l'hydrogène est toujours en excès dans ces substances; quelquefois l'oxigène y manque.

Quant aux matières colorantes, on ne peut pas les caractériser d'après leur composition : il est de ces matières qui contiennent l'hydrogène et l'oxigène dans les rapports pour former l'eau; d'autres dans lesquelles l'hydrogène domine, et qu'il faudrait considérer comme résineuses. On ferait disparaître le groupe des matières colorantes si on l'envisageait sous le rapport chimique.

SCD Lyon 1

Le quatrième groupe est parfaitement caractérisé par sa nature; il comprend toutes les matières qui donnent de l'azote ou de l'ammoniaque.

En étudiant le premier groupe, l'espèce dont nous nous occuperons d'abord est le *sucre*.

M. Berzelius a donné la composition de quelques-unes des substances que comprend le premier groupe. Il a cru reconnaître dans quelques-unes de l'hydrogène en excès; mais les analyses répétées que l'on a faites ne permettent pas d'admettre cet excès d'hydrogène : dans toutes, l'hydrogène et l'oxigène sont dans un rapport parfait pour former l'eau.

Le mot *sucre* ne désigne pas ici une substance particulière; on le donne aux matières qui ont les propriétés suivantes :

La saveur sucrée;

La faculté de fermenter, et de pouvoir produire, dans les circonstances convenables, la fermentation alcoolique. Ainsi le sucre, mêlé avec de la levûre de bière (matière qui se trouve dans la plupart des fruits sucrés), produit du

SCD Lyon 1

vin et un dégagement d'acide carbonique. Il y a cependant quelques substances qui, étant mises avec des *fermens*, peuvent produire de l'alcool, et qui ne sont pas du sucre; mais les matières sucrées sont celles qui, étant solubles dans l'eau, peuvent passer à la fermentation alcoolique.

Il y a plusieurs espèces de sucre.

Le sucre de canne, que l'on peut appeler aussi le sucre de betterave, est la première espèce.

La deuxième espèce est le sucre fourni par le raisin.

Le troisième comprend le sucre donné par les champignons, mais qui a été trop peu étudié.

La quatrième espèce est connue des chimistes sous le nom de sucre incristallisable.

Les deux premières espèces sont d'une grande importance.

Le sucre de canne cristallise parfaitement bien; on peut l'obtenir en groupes formés par des prismes rhomboïdaux : quelquefois le prisme rhomboïdal a ses angles aigus emportés. La densité du sucre est 1,606. La cassure du sucre cris-

SCD Lyon 1

tallisé ou du *sucre candi* est vitreuse. Quand on prend le sucre en pain, sa cassure est grenue et cristalline; on l'appelle *cassure saccharoïde*. Le marbre présente de même dans sa cassure des grains cristallins, aussi dit-on qu'il a la cassure *saccharoïde*. Le sucre peut se réduire en poudre; si l'on fait l'opération dans l'obscurité, il donne une lumière phosphorescente très faible : ce n'est pas un phénomène particulier, c'est une collision des parties. Lorsqu'on le pile, il n'éprouve pas d'altération; mais si on le râpe, il peut éprouver un changement qu'un gourmet reconnaît facilement.

L'altération ne peut pas avoir lieu en râpant un sucre léger; mais je suppose qu'on ait pris du sucre candi ou du sucre royal, il paraît que l'effort que l'on fait avec la râpe métallique le charbonne et lui donne un petit goût d'empyreume. Cette saveur empyreumatique est quelquefois bien prononcée; il vaut donc mieux piler le sucre que le râper. Je dis que l'effort de la râpe peut carboniser le sucre; je citerai un fait à l'appui de cette

SCD Lyon 1

assertion : il suffit de frotter les mains l'une contre l'autre pour qu'elles exhalent une odeur de matière animale, de corne brûlée bien caractérisée ; c'est le frottement qui a produit un commencement de combustion.

L'eau dissout le sucre en très grande quantité ; il est tellement soluble, que, dans l'air humide, il se résout en sirop.

Ce qu'on appelle sirop est la dissolution de 2 parties de sucre pur dans 1 partie d'eau, dissolution que l'on clarifie avec un blanc d'œuf et qui est très transparente.

Les sirops bouillent beaucoup plus tard que l'eau ; ils bouillent à 150° ; ils se prennent en masse par le refroidissement.

On a recherché divers moyens de reconnaître quand un sirop est suffisamment cuit, ou quand le sucre est suffisamment rapproché. L'expérience en a donné de très simples : quand le sirop ne forme pas de fil entre les doigts, il n'est pas assez cuit ; la formation de ce fil et sa longueur sont des indices suffisans de la cuisson du

sucre. Ce fait est connu de tous les pharmaciens.

Le sucre se dissout assez bien dans l'alcool faible, et ne se dissout pas du tout dans l'alcool absolu. L'alcool à 85 centièmes en dissout très peu : il faut qu'il contienne de l'eau pour dissoudre le sucre. Dans les liqueurs, il y a 28 à 30 parties d'alcool sur 100.

Exposé à l'action de la chaleur le sucre se fond, il ne faut même pas une température très élevée; il peut être tenu assez long-temps dans cet état. Si on le laisse refroidir, il se prend en masse et cristallise à l'intérieur, comme le plomb, le soufre; en cassant la croûte supérieure, on trouve des cristaux dans l'intérieur. Si l'on chauffe plus fort que ce qu'il faut pour le tenir en fusion, il se carbonise, et prend l'apparence de ce que l'on nomme *caramel;* si l'on élève encore davantage la température, le sucre se décompose et donne les produits des matières végétales, et surtout de l'acide pyro-ligneux ou de l'acide acétique.

Les acides ont une action très marquée sur le sucre. Par l'acide sulfurique concentré, le sucre

SCD Lyon 1

est charbonné sur-le-champ : il devient noir, et il se forme de l'acide hyposulfurique. En distillant ensemble 6 parties d'acide nitrique et 1 de sucre, on obtient de l'acide oxalique.

Le sucre a une propriété remarquable, c'est celle de pouvoir se combiner avec les bases; de sorte qu'il aurait une propriété qui le rapprocherait des acides plutôt que des bases. Il peut rendre la chaux soluble. En le faisant bouillir avec la moitié de son poids de chaux, on a une masse qui ressemble à de la gomme et qui se décompose à l'air ; il se forme des cristaux de carbonate de chaux. La chaux est très peu combinée avec le sucre.

Le sucre se combine de même avec la baryte, la strontiane, l'ammoniaque.

Parmi les combinaisons du sucre avec les bases, il en est une qui mérite votre attention, c'est celle qu'il forme avec l'oxide de plomb. En faisant bouillir une dissolution de sucre dans l'eau avec de l'oxide de plomb pulvérisé, il en résulte deux combinaisons : d'abord une qui est peu soluble ;

SCD Lyon 1

ensuite une autre qui se précipite, qui est insoluble. Ce précipité est formé d'oxide de plomb, qui entraîne avec lui une certaine quantité de sucre; il est blanc et léger. Toute matière sucrée a la propriété de dissoudre l'oxide de plomb et de donner le précipité dont nous venons de parler, et qui, selon M. Berzelius, contient, sur 100 parties, 58,26 d'oxide de plomb et 41,74 de sucre. En considérant cette combinaison comme un sous-sel, elle serait composée de 2 atomes d'oxide de plomb et de 1 atome de sucre; elle aurait pour nombre équivalent 20,483.

L'acide hydrosulfurique sépare le plomb de cette combinaison.

Le sucre le plus pur et que l'on dessèche à 100°, contient 1 proportion d'eau; mais cette eau ne peut être rendue sensible que par les combinaisons du sucre avec les bases, avec l'oxide de plomb, par exemple. Ainsi le sucre est un hydrate, qui contient 1 atome de sucre et 1 atome d'eau.

Le sucre a été analysé plusieurs fois. Par l'ana-

SCD Lyon 1

lyse que nous avons faite, M. Thénard et moi, à l'École Polytechnique, nous avons trouvé qu'il contenait, sur 100 parties, 42,47 de carbone et le reste ou 57,53 d'eau.

L'analyse de M. Berzelius lui a donné 44,225 de carbone, et le reste d'eau.

Le docteur Prout a trouvé 42,88 de carbone, et le reste d'eau.

L'analyse du sucre anhydre a donné, en l'exprimant en volumes de vapeurs de carbone,

6 volumes de carbone,
5 volumes d'hydrogène,
2 $\frac{1}{2}$ volumes d'oxigène.

En réduisant les volumes en poids, on trouvera que 100 parties de sucre anhydre contiennent

45,28 de carbone,
44,82 d'eau.

M. Berzelius admet que le sucre est composé de

12 atomes de carbone,
10 $\frac{1}{2}$ atomes d'oxigène,
21 atomes d'hydrogène.

SCD Lyon 1

Je ne m'arrêterai pas sur les usages du sucre; mais il est bon de dire qu'il peut, comme le sel, conserver les matières végétales et animales, et les préserver de la putréfaction quand elles sont mises dans des dissolutions concentrées de sucre.

Vous savez que le sucre porte différens noms.

Le sucre d'orge est le sucre ordinaire fondu et fortement cuit, que l'on roule pour le mettre en petits bâtons. Ce sucre présente un fait remarquable : au moment où l'on vient de le faire, on a, par le refroidissement, un sucre solide non cristallisé. Il paraît que cela vient de ce que les molécules n'ont pas eu le temps de s'arranger; car, avec le temps, les bâtons de sucre d'orge deviennent opaques; et si on l'examine à l'intérieur, on voit que cette opacité est causée par la formation de cristaux.

Ceci prouve que, dans un corps solide, les molécules peuvent changer de position et prendre la forme cristalline. Cet exemple a fait dire que les molécules des corps solides peuvent, dans certaines circonstances, prendre de nouveaux arran-

SCD Lyon 1

gemens. C'est ce qui a lieu pour un grand nombre de sels. Les sulfates de soude et de magnésie, exposés à l'air, se changent en cristaux différens des premiers. Ce fait est curieux, et le sucre d'orge en offre le type. Ainsi, les molécules des corps solides ne sont pas tellement liées entre elles, qu'elles ne puissent changer de place et former d'autres groupes.

Je n'entrerai pas dans tous les détails de la préparation du sucre ; on trouve, dans plusieurs ouvrages, l'exposé des procédés de cet art. Il nous suffit de savoir que le sucre que nous venons d'étudier se trouve dans la canne à sucre et dans un grand nombre d'autres substances, et particulièrement dans la betterave, qui en fournit deux millions de kilogrammes à la consommation de la France, environ la vingtième partie de ce qu'elle en consomme par année; qu'il est contenu dans la châtaigne, où il est mêlé à l'amidon et à une matière albumineuse, et forme une nourriture excellente ; qu'un grand nombre d'autres végétaux le renferment.

SCD Lyon 1

Cependant il n'est pas contenu dans les fruits; c'est le sucre de raisin qui s'y trouve. C'est un sucre d'une espèce particulière.

La canne à sucre, cultivée dans les Indes et dans l'Indostan, sur 100 parties de suc que l'on en obtient par pression, donne jusqu'à 17 parties de sucre. Dans les Indes orientales, on ne retire que 14 parties de sucre : ainsi, terme moyen, 100 parties de suc de canne donnent 15 parties de sucre.

La betterave en donne moins; on n'en retire que 5 à 6 parties sur 100. Les bonnes fabrications donnent toutes 5 parties; il en est qui vont jusqu'à 5 $\frac{1}{2}$. Si l'on pouvait retirer tout le sucre que la betterave contient, on aurait 7 parties. Le suc de la betterave est contenu dans de petites cellules difficiles à déchirer; si l'on se contentait de la couper par tranches ou par très petits morceaux, on n'en retirerait que très peu de suc par la pression : on la râpe pour en déchirer le tissu et les vésicules, et mieux elle est râpée et plus elle donne de suc; il faut briser les cellules qui le

SCD Lyon 1

renferment pour qu'il puisse sortir par la pression. Quand cette opération est bien faite, on peut obtenir jusqu'à 85 pour 100 de suc.

Le suc de betterave et celui de la canne à sucre s'altèrent promptement à l'air; ces sucs sont mêlés à du ferment. Les sucs du raisin se gardent dans le raisin; mais en brisant la pellicule qui le renferme, la fermentation a lieu aussi par le contact de l'air. Les fabricans de sucres, quand ils ont des sucs, les font bouillir sur-le-champ pour arrêter la fermentation.

Si le suc de betterave ne contenait que du sucre pur, le procédé pour l'extraire serait facile; mais il contient aussi des matières albumineuses, des matières de la nature du ferment, et d'autres encore : il faut les séparer du sucre. On y parvient par des moyens qui reviennent en général à l'emploi de la chaux. La chaux occasione des précipités. On porte le suc à l'ébullition, on laisse reposer, et la matière albumineuse unie à la chaux se précipite. On sature la chaux par l'acide sulfurique, et l'on évapore; il se forme

SCD Lyon 1

un dépôt de sulfate de chaux, mêlé à différentes matières étrangères au sucre : on filtre pour séparer ce dépôt ; on ajoute du charbon animal et l'on filtre de nouveau, et l'on a un sirop qui donne de très beau sucre cristallisé par l'évaporation et le refroidissement.

Pour extraire le sucre de la canne, on fait aussi bouillir le suc avec de la chaux ; mais pour purifier, on ajoute du sang de bœuf au charbon animal. Le sang de bœuf contient beaucoup d'albumine.

Il y a deux procédés que l'on emploie pour faire cristalliser le sucre de betterave. A Arras, M. Crespel met le sirop dans des étuves, où il est livré à une évaporation lente, et au bout de deux ou trois mois, tout le sirop se trouve concentré en superbes masses cristallines très peu colorées : d'autres fabricans rapprochent le sirop pour le cristalliser. Ce procédé de cuire le sirop dispense des frais qu'occasionent la construction et l'entretien de grands bâtimens, et du chauffage des étuves, qui emploie beaucoup de combustible.

SCD Lyon 1

Quoi qu'il en soit de ces procédés de cristallisation, le sucre de betterave se purifie parfaitement. On a dit qu'il sucrait moins bien que le sucre de canne : c'est une erreur. Dans les commencemens, on a purifié le sucre de betterave autant qu'on a pu, pour voir jusqu'à quel degré de pureté on pouvait parvenir; on a fait ainsi du *sucre royal*, qui est plus dur et moins soluble que les sucres moins purifiés : c'est pour cela que la saveur en paraissait moins forte. En prenant du sucre de betterave moins raffiné, il sucre autant que l'autre. Ces deux sucres sont identiques.

La fabrication du sucre de betterave est une branche d'industrie qui paraît devoir être un jour très importante. Elle demande de grands soins d'administration; mais elle peut donner des bénéfices. Les résidus de la betterave pressurés plaisent extrêmement aux bestiaux. S'il n'y avait pas d'impôts, le sucre de betterave ne vaudrait que 7 à 8 sous la livre; les frais de fabrication sont peu considérables. Pour fabriquer le sucre de betteraves, il faut s'établir dans les endroits

SCD Lyon 1

où le combustible est à bon marché. Ce qui prouve que cette fabrication est avantageuse, c'est qu'elle fait des progrès dans le nord de la France.

Le sucre que l'on a obtenu par les procédés que nous venons d'indiquer n'est pas pur; c'est de la *cassonade* : il faut le purifier. Pour cela, il faut dissoudre le sucre dans l'eau, le faire chauffer, le mêler avec 10 pour 100 de charbon animal, le séparer du charbon par le filtre, et le mettre dans des vases coniques que l'on appelle des *formes*. Ces formes, qui reposent sur des pots, ont une petite ouverture que l'on ferme d'abord : on met le sirop dedans ; il y cristallise très bien en 24 heures, et forme le pain de sucre.

Le sucre en cristallisant écarte les matières impures ; la cristallisation raffine réellement le sucre ; il faut le débarrasser des eaux-mères : alors on débouche la forme, et elles coulent lentement dans le pot. Quand il ne s'écoule plus rien, on lave le sucre, ce qui se fait en prenant du sirop de sucre très pur que l'on met sur le pain de

SCD Lyon 1

sucre ; ce sirop entraîne les eaux-mères restantes. On peut parvenir au même but en arrosant peu à peu le pain de sucre, ou en le mettant dans un endroit humide ; l'eau dissout du sucre, et forme un sirop qui entraîne tout ce qui est étranger aux grains cristallisés, et laisse par conséquent le sucre pur.

On remplit la même condition en mettant une bouillie d'argile sur le pain ; on appelle cela *terrer le sucre*. L'argile cède lentement son eau qui dissout du sucre, et forme le sirop qui lave les cristaux. On met une seconde, une troisième fois de l'argile. Le pain que renferme la forme laisse un vide assez considérable quand l'opération du raffinage est terminée : c'est que le sucre s'est fondu pour faire le sirop.

Voilà les principaux faits qu'il y avait à connaître, relativement au sucre de canne ou de betterave.

Derosne purifie le sucre par l'alcool.

Le sucre dont nous allons parler maintenant est le *sucre de raisin*.

SCD Lyon 1

Il s'obtient facilement en prenant le suc du raisin, en le saturant avec de la craie, parce qu'il contient du tartre et filtrant. Au bout de 24 heures, le sucre se prend en masse.

On ne peut jamais amener ce sucre à cristalliser comme l'autre; il est en grains très petits; il ressemble à du grès. Quand il est bien cristallisé, il ressemble à une tête de choufleur. Ainsi le sucre de raisin se distingue de l'autre par sa cristallisation.

Il a une saveur sucrée, moins forte que celle du sucre de la canne, et cette saveur est fraîche. Pour donner la même saveur à la même quantité d'eau, il faut deux fois et demie plus de sucre de raisin que de sucre de canne.

Ce sucre donne les mêmes produits que le sucre de canne; ainsi il se convertit par un ferment en alcool, et il se transforme en acide oxalique par l'acide nitrique.

Sa composition n'est pas la même que celle du sucre de canne. Prout a trouvé qu'il contenait

SCD Lyon 1

36,36 parties de carbone, et le reste ou 63,64 d'eau.

C'est le sucre de raisin que l'on trouve dans les fruits, dans le miel, etc.

Le miel est composé de deux parties, l'une solide, l'autre liquide; si l'on sépare à une température un peu basse la partie liquide de la partie solide, on en retire un suc qui a les mêmes propriétés que le sucre de raisin.

On est parvenu, et c'est une découverte importante, on est parvenu à convertir l'amidon en véritable sucre, qui est justement le sucre de raisin. Le bois, la matière ligneuse se transforment aussi en sucre de raisin; on fait abondamment et à bon marché du sucre de raisin, surtout avec les végétaux qui contiennent abondamment de l'amidon. Le Nord a pu, par ce moyen, se débarrasser d'une partie du tribut qu'il payait aux Indes. Malheureusement, le sucre de raisin ne peut pas complètement remplacer le sucre de canne : il noircit le thé; il est des personnes qui ne peuvent pas le prendre.

SCD Lyon 1

A Dijon, on fait du sucre avec de l'amidon pour l'ajouter aux vins.

Il y a un sucre que l'on retire de la fibre végétale; il paraît différent, car sa cristallisation n'est pas la même que celle des autres sucres. Il n'a pas été suffisamment examiné.

La dernière espèce de sucre s'appelle *sucre incristallisable;* sucre mal défini, car le sucre ordinaire peut devenir incristallisable en y ajoutant un peu d'acide oxalique. Le sucre auquel on a donné le nom d'incristallisable n'est pas toujours pur; les matières étrangères qu'il renferme peuvent l'empêcher de cristalliser; il a une saveur forte et des propriétés analogues aux autres sucres. Il n'a pas été étudié, et pourrait être le même que le sucre ordinaire.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 13.

SCD Lyon 1

On a également analysé les éthers hyponitreux et benzoïque.

Quand on décompose les éthers végétaux par la potasse, elle s'empare peu à peu de l'acide, et l'alcool se reproduit; on ne peut jamais séparer l'éther : l'alcool reprend l'eau qu'il avait perdue.

L'éther oxalique présente une particularité remarquable : en le décomposant par les alcalis, il donne un poids plus considérable que le sien en alcool et en acide oxalique. C'est que l'éther sulfurique, pour passer à l'état d'alcool, a pris l'eau de la potasse.

Mais si on le décompose par un alcali sec, il en est autrement. En faisant arriver du gaz ammoniac sur l'éther oxalique, il se produit bien de l'alcool; mais il ne s'en produit exactement que la moitié de ce qu'on obtient par la potasse. En effet, l'éther sulfurique contient moitié moins d'eau que l'alcool. Il se forme en outre un sel particulier, composé de 1 atome d'acide oxalique, $\frac{1}{2}$ atome d'ammoniaque, et $\frac{1}{2}$ atome de gaz oléfiant.

On peut concevoir différemment la formation

SCD Lyon 1

des éthers végétaux; on peut imaginer leurs élémens combinés entre eux de diverses manières; mais, pour plus de simplicité, nous nous la représenterons toujours comme étant le résultat de la combinaison en proportion définie d'un acide avec l'éther sulfurique, c'est-à-dire de 1 atome d'acide avec 1 atome d'éther sulfurique. Tout ceci découle des expériences des chimistes que nous avons cités.

Nous terminerons là l'étude de ces substances, et nous allons passer à l'étude d'une autre classe de produits immédiats des végétaux, à celle des substances colorantes. Ces matières végétales forment une classe par rapport à leur application dans les arts; car, relativement à leur nature, elles se répartiraient parmi les substances que nous avons examinées, et se partageraient entre les diverses classes des produits immédiats des végétaux, tant leur nature est variable.

On donne le nom de matière colorante à des matières déjà colorées qui existent dans les végétaux, et que l'on peut appliquer sur les tissus,

SCD Lyon 1

soit directement, soit au moyen d'agens intermédiaires, que l'on a désignés par le nom de *mordans*.

Les matières colorantes sont extrêmement nombreuses : vous en avez la preuve par la variété des couleurs que présentent les fleurs; mais ce n'est pas là que l'on va prendre les matières colorantes : elles sont pour la plupart dans des parties des végétaux que l'on ne voit pas.

Les substances colorantes sont, en général, insipides et inodores. Les unes sont solubles dans l'eau, comme les couleurs des bois rouges et jaunes; d'autres le sont dans l'alcool, comme le rucou. Celles que l'alcool dissout se dissolvent en même temps dans les huiles, comme font les résines; d'autres ne sont solubles ni dans l'eau, ni dans l'alcool, ni dans l'éther, ni dans les acides, à moins qu'ils ne soient concentrés : tel est l'indigo, qui ne se dissout que dans l'acide sulfurique concentré.

Les diverses matières colorantes sont toutes altérées, plus ou moins rapidement, par leur

exposition à l'air; mais il faut en même temps l'action de la lumière : une matière colorante à l'abri de la lumière se conserverait long-temps, quoique exposée à l'air. Si à l'action de l'air et de la lumière on joint celle de la rosée, elles se détruisent inévitablement. La différence de temps qu'il faut pour les détruire a fait distinguer les couleurs en bon et en mauvais teint.

Si elles sont décomposées par la lumière, elles le sont aussi par une chaleur convenable. En faisant passer sur une couleur de l'air humide échauffé à 150 ou 200°, on la détruit. On voit ici que l'action de la lumière est ramenée à un simple phénomène de chaleur. Dans une autre foule de phénomènes, on trouve aussi que la lumière agit simplement comme la chaleur. Il est bien entendu que nous ne parlerons pas ici des phénomènes organiques.

On peut avoir une décomposition bien plus rapide encore des différentes substances colorantes par le moyen du chlore. Lorsqu'on plonge une couleur quelconque dans une dissolution de

SCD Lyon 1

chlore ou de chlorure de chaux, elle disparaît, et est remplacée par une teinte jaunâtre. Quelle que soit l'intensité de la couleur, une dissolution de chlore la détruit.

L'action de l'air sur les matières végétales a été mal étudiée. On peut cependant la réduire à quelques faits simples. Lorsqu'une matière colorante est exposée à l'air, il y a généralement fixation d'oxigène, et il est probable qu'il se forme de l'eau. La matière colorante ayant subi cette altération est ensuite enlevée par divers agens, et même par de simples lavages.

Quant à l'action du chlore, on comprend très bien qu'elle a lieu, parce qu'il s'empare de l'hydrogène de la substance colorante, ce qui le fait passer à l'état d'acide, et alors il se combine avec la couleur altérée. Cela est si vrai, qu'on peut rendre sensible son existence dans la matière altérée. C'est ce que nous ferons voir en parlant du blanchîment.

C'est ainsi que le chlore agit, non-seulement sur les couleurs, mais encore sur toutes les ma-

SCD Lyon 1

tières végétales, dans la plupart des circonstances. Je citerai pour exemple les corps gras : on peut les transformer en d'autres corps, dans lesquels l'hydrogène est remplacé par le chlore. Si l'on prend un acide gras et qu'on le traite par le chlore, celui-ci enlève l'hydrogène, passe à l'état d'acide, et prend la place de l'hydrogène dont il s'est emparé. Tous les corps que j'ai soumis à cette action ont donné le même résultat. Les acides gras, traités par l'acide hydrochlorique, n'éprouvent pas cette altération, et supportent encore la saponification.

Pour colorer les corps, il est nécessaire qu'ils soient très blancs : de là la nécessité de procéder au blanchîment des tissus. Il faut, dans cette opération, s'y prendre autrement pour les tissus de nature végétale, les tissus de coton, de lin et de chanvre, que pour les tissus de nature animale, la soie et la laine.

Les tissus végétaux se blanchissent par l'action alternative de l'air, de la lumière et des lessives alcalines, quand on n'emploie pas le chlore ; ou

SCD Lyon 1

par l'action alternative des lessives et du chlorure de chaux quand on ne peut pas se servir de l'action de l'air qui exige de vastes emplacemens, des prairies.

Le lin et le chanvre ont une couleur grise particulière, qui est susceptible de se dissoudre en partie dans l'eau : aussi y a-t-il toujours de l'avantage à traiter les tissus faits avec ces matières par une première lessive. Si dans la lessive on ajoute de l'alcali, il y aura une plus grande quantité de matière colorante de dissoute : la dissolution alcaline devient brune, et quand on l'examine, elle donne une matière résineuse. L'alcali n'enlève pas toute la matière colorante; mais en exposant le tissu à l'action de l'air humide et de la lumière, la couleur s'oxigène de nouveau, prend le caractère résineux, et l'alcali, par une autre lessive, emporte encore de la matière colorante. Cependant, comme l'altération n'a lieu qu'à la surface, il faut répéter six ou sept fois cette action alternative de l'air et des lessives alcalines, afin de parvenir à blanchir parfaitement les tissus.

SCD Lyon 1

M. Berthollet, à l'action du pré ou de l'air, a substitué celle du chlore. Ainsi, quand on a enlevé une partie de la matière colorante par le moyen d'une lessive, on traite par le chlore, qui détruit une portion de la substance colorante; on lessive de nouveau avec l'alcali qui dissout ce qui a été altéré, et qui s'empare en même temps de l'acide hydrochlorique qui s'est combiné avec la couleur. La présence de l'acide hydrochlorique est manifestée par le nitrate d'argent, qui, versé dans l'alcali, donne un précipité. On traite encore par le chlore, puis on lessive : en répétant plusieurs fois cette double opération, on arrive à un blanchîment complet. Toutes ces opérations doivent être terminées par une eau acidule : on met de l'acide sulfurique dans l'eau, de façon qu'elle ne soit pas plus acide qu'une limonade, et l'on y trempe les tissus.

Ce serait sans doute ici que nous devrions donner les moyens de reconnaître la force du chlore et de l'oxide de manganèse; mais le temps ne nous permet pas d'entrer dans ces détails.

SCD Lyon 1

On détermine la force d'une dissolution de chlore, ou de chlorure de chaux, par la quantité d'indigo qu'elle peut détruire; mais les dissolutions d'indigo s'altèrent au bout de quelque temps, et quand il y a un mois qu'elles sont préparées, on est incertain du résultat que l'on obtient. Ainsi, il est important d'avoir un autre moyen de s'assurer de la force du chlore. Voici celui que l'on suit : on prend de l'oxide de manganèse *titré*, et avec la même quantité de cet oxide, on obtient sensiblement la même quantité de chlore. Il y a pour la préparation du chlore un appareil très simple, avec lequel on a du chlore ou du chlorure de chaux toujours au même *titre*. On prépare ces substances, au moment où l'on en a besoin, avec l'oxide de manganèse, que l'on peut conserver sans altération.

Ce que je viens de dire ne s'applique qu'aux végétaux; le chlore attaquerait la soie, la laine : il leur enlève de l'hydrogène, passe à l'état d'acide, et se combine avec elles en les altérant. Il faut donc s'y prendre autrement pour en opé-

SCD Lyon 1

rer le blanchiment. Au reste, la soie et la laine sont naturellement blanches.

La laine contient une grande quantité de *suint*; or ce suint est un véritable savon à base de potasse formé par une matière grasse, huileuse, sécrétée par l'animal et combinée avec de la potasse. Ce savon est susceptible d'être entraîné par l'eau : de là l'opération du *désuintage*, en mettant la laine dans l'eau chaude à 45° et en la lavant dans la rivière. Le suint se dissout mieux si l'on ajoute de l'urine pourrie, ou de l'ammoniaque aux eaux de lavage.

Le suint est en si grande quantité dans la laine, que 3 kilogrammes de laine avant le désuintage se réduisent à 1 kilogramme de laine fine. Les laines plus grossières perdent moins : quelquefois 4 kilogrammes de laine n'en perdent que 1.

Quant à la soie, on lui fait subir l'opération que l'on nomme *décreusage*. La soie naturelle est blanche ou jaune, mais le décreusage est toujours le même. Il s'exécute en faisant bouillir la soie avec une certaine quantité de savon, qui

SCD Lyon 1

va jusqu'au quart du poids de la soie pour celles qui sont blanches, et plus haut pour celles qui sont jaunes. Cette ébullition dissout une substance gommeuse, de nature animale et d'un aspect gélatineux. Ces soies perdent une grande partie de leur poids, environ 25 pour 100 : il y a même de la cire, de véritable cire entraînée par le savon.

Les laines étant désuintées, les soies étant décreusées, on les expose à la vapeur du soufre qui brûle dans des appartemens fermés.

Les fils ou les tissus de matière végétale ou animale, après avoir été blanchis, sont propres à recevoir les couleurs ; mais les matières colorantes n'ont pas toutes la propriété de se combiner directement avec les tissus : il n'y a que quelques couleurs qui n'aient pas besoin de moyen intermédiaire, d'agent qui serve de lien commun à la matière colorante et au tissu.

Si l'on fait bouillir le lin, le coton, dans une dissolution de garance, bois rouge, on retire les tissus avec une teinte faible, pas plus forte que

SCD Lyon 1

celle du liquide; il n'y aura pas eu application de la couleur, combinaison. Mais si l'on imprègne les tissus d'alun, de mordant, alors la couleur se combine.

Les agens intermédiaires, les mordans sont assez nombreux. On peut dire que tous les oxides peuvent servir de mordans; mais l'expérience a appris que quelques-uns donnaient de meilleurs résultats que d'autres. Les mordans dont on fait le plus d'usage sont l'alun, l'acétate d'alumine, le chlorure d'étain, les dissolutions de fer, de cuivre, et les acides. Voici comment on applique ces mordans : si l'on veut teindre du coton, on se servira simplement d'une dissolution d'alun. Il faut que l'alun soit pur, qu'il ne contienne pas de fer, car le fer altérerait les couleurs. L'alun se combine avec le coton et s'y combine en nature; la combinaison, il est vrai, n'est pas très forte : si on l'a faite à froid et qu'on fasse bouillir le tissu dans l'eau, on enlève l'alun. Aussi faut-il, après avoir aluné presqu'à froid, teindre dans des bains tièdes. En alunant à chaud, le mordant prend

SCD Lyon 1

beaucoup moins ; il est nécessaire d'aluner à froid. Si ensuite on fait bouillir le bain de couleur, il enlèvera une portion de l'alun. On commence par mettre le tissu dans un bain tiède, et l'on élève graduellement la température.

Les mordans altèrent ou n'altèrent pas la couleur; en général, les mor ans blancs, ou qui laissent le tissu blanc, n'altèrent pas la couleur, et les mordans qui colorent les tissus modifient les matières colorantes.

Ce que nous avons dit de l'alun s'applique à peu près aux autres mordans. L'acétate d'alumine tient davantage que l'alun ; l'alumine paraît mieux se combiner avec le tissu, et il se dégage une partie d'acide acétique. Pour rendre l'alunage plus solide, on ajoute un peu de potasse.

L'alunage de la soie se fait en la mettant dans l'alun plusieurs heures ; l'alunage de la laine, en la faisant bouillir dans l'alun.

Quant aux acides, on met les tissus à froid dans les dissolutions.

Je dois faire remarquer ici que l'on a dans les

SCD Lyon 1

arts deux procédés de teinture : l'un qui consiste à ne former que des teintes uniformes, l'autre qui consiste à faire plusieurs nuances de la même couleur, et à appliquer des couleurs différentes.

Quand on veut teindre un tissu de façon que la même couleur forme des dessins, on applique la couleur épaissie par l'amidon ou les gommes sur le tissu imprégné de mordant, avec des planches gravées en relief. On a même des cylindres gravés en creux, sur lesquels on fait passer les étoffes. Un cylindre fournit la couleur à celui qui est gravé, et l'étoffe passe sur celui-ci, pressée par un autre cylindre.

Si l'on veut faire un dessin d'une teinte variée, ou d'une teinte dégradée, on est obligé d'employer plusieurs planches plates, ou une seule planche gravée, avec une profondeur différente.

Des couleurs différentes demandent des opérations différentes; aussi le prix des étoffes augmente-t-il en raison de la variété des couleurs.

On a trouvé un moyen de former des dessins en teignant à plein bain. On peut détruire une

SCD Lyon 1

couleur par ce qu'on appelle un *rongeur* : on l'applique avec une planche gravée. Le rongeur est du chlorure de chaux, dont l'action est très lente sur les matières colorantes; si l'on rend le chlore libre par le moyen d'un acide, le chlore se dégage et la couleur est détruite.

On peut aussi mettre l'acide sur l'étoffe, et la plonger ensuite dans un bain de chlorure de chaux; la couleur est encore détruite là seulement où était l'acide.

Voyons maintenant comment on prépare les bains de couleur.

Il y a trois couleurs avec lesquelles on peut obtenir toutes les autres : le jaune, le rouge et le bleu; et il y a trois substances principales qui donnent ces couleurs : la gaude, la garance et l'indigo.

La garance n'est pas la seule matière qui donne du rouge ; les substances qui produisent cette couleur sont très nombreuses. La première est le bois de Campêche, qui appartient à un arbre qui croît en Amérique, sur les côtes de Campêche :

SCD Lyon 1

il est d'un rouge brun ; réduit en petits copeaux, il cède facilement sa couleur. M. Chevreul en a extrait une substance qu'il appelle *hématine*, et qui se dissout dans l'eau et dans l'alcool. En mettant un tissu imprégné de mordant dans la dissolution de Campêche, on a un rouge brun, si le mordant est de l'acétate d'alumine; du bleu, si le mordant est de l'acétate de cuivre; du noir, si le mordant est de l'acétate de fer. Ce bois est précieux en teinture.

Le bois de Brésil donne aussi des couleurs rouges; mais la garance mérite la préférence ; elle donne une belle couleur qui est solide, et que l'on appelle *rouge d'Andrinople*. Le rouge de garance, le jaune de gaude et de quercitron, et le bleu d'indigo sont des couleurs bon teint, avec lesquelles on fait toutes les autres. C'est ainsi que toutes les couleurs de l'iris sont faites avec le jaune, le bleu et le rouge. La garance est la racine de la plante de ce nom. MM. Robiquet et Colin nous ont appris à en extraire la matière colorante à l'état de pureté. En prenant la garance

SCD Lyon 1

réduite en poudre fine, et la mettant dans l'eau tiède, elle cède une certaine quantité de matière colorante avec une foule d'autres principes, et surtout avec une matière sucrée. La matière colorante se précipite, et forme comme une gelée. On la soumet à la pression; elle perd son eau et devient brune. On la traite par l'alcool qui la dissout, et on la précipite par l'acide sulfurique. Le précipité n'est pas encore pur; on le met dans une cornue, on chauffe légèrement, et l'on obtient ainsi la matière colorante pure. Elle est en aiguilles jaunâtres; distillée plusieurs fois, elle ne s'altère pas. Elle ne se dissout pas sensiblement dans l'eau. Elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther : elle forme une dissolution jaune dans l'éther.

Cette substance colorante ainsi préparée ne donne pas les mêmes résultats que la garance, de sorte qu'il y a dans la racine de garance des matières particulières qui n'ont pas été examinées et qui jouent un assez grand rôle dans la teinture. La matière colorante pure de la garance a

SCD Lyon 1

reçu de MM. Robiquet et Colin le nom d'*alizarine*.

On fait avec la garance une très belle *laque* (nom qui désigne la combinaison de l'alun avec les matières colorantes). Pour préparer la laque de garance, on met la racine dans quatre fois son poids d'eau; on la soumet à la presse : on répète cette opération quatre fois. Elle perd une couleur jaune. Quand elle a été appauvrie, on la traite avec une dissolution d'alun qui dissout la matière colorante, et l'on précipite par le carbonate de soude. On a la plus belle laque possible.

Nous n'entrerons pas dans les détails trop nombreux de la préparation du rouge d'Andrinople.

Il y a encore bien d'autres substances qui donnent des couleurs rouges. Le roucou s'applique facilement.

Le carthame est une fleur qui renferme deux matières colorantes : l'une est jaune et soluble dans l'eau; on l'enlève, et on la sépare de l'autre qui est rouge. Pour cela, on expose le carthame dans des sacs au courant d'une rivière; le rouge

SCD Lyon 1

qui reste devient plus foncé. En traitant les fleurs de carthame par une dissolution de carbonate de soude, on rend soluble la matière rouge; on plonge l'étoffe dans ce bain de carbonate, et on la plonge ensuite dans un bain d'acide végétal; on a ainsi un des plus beaux roses : on l'applique sur la soie. Malheureusement, c'est une couleur fugace, que le savon enlève et que la lumière détruit.

La cochenille nous offre encore un rouge particulier; mais cette substance n'appartient pas au règne végétal : c'est un petit insecte que l'on trouve au Mexique. La cochenille renferme plusieurs substances : une matière grasse, qui ressemble à la stéarine et à l'oléine, que l'on enlève par l'éther; une matière colorante, qui se dissout dans l'alcool concentré. Cette matière colorante est la *carmine*; elle fait la base du carmin.

La cochenille fournit l'écarlate, couleur de la plus grande beauté, et que, jusqu'à présent, on n'est pas parvenu à imiter avec d'autres matières colorantes.

SCD Lyon 1

La couleur de la cochenille s'applique sur la laine au moyen du perchlorure d'étain, auquel on ajoute un peu de crème de tartre. Cette teinture se fait en deux opérations, dont la première s'appelle le *bouillon*, et la seconde la *rougie*. On fait d'abord bouillir la laine avec la cochenille et un peu de mordant ou de perchlorure d'étain; on la plonge ensuite dans un autre bain de cochenille et de perchlorure d'étain. Cette couleur n'est pas très solide; l'eau la tache; les alcalis l'attaquent et la rendent violette.

Le carmin est une laque de cochenille dans laquelle l'alumine n'est pas absolument nécessaire. Il s'obtient en versant dans une dissolution de cochenille une dissolution d'alun, et en précipitant par un alcali.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Mannite. — Sucre de réglisse. — Asparagine. — Amidon. — Sucre d'amidon. — L'iode est le meilleur réactif pour l'amidon. — L'amidon extrait de différentes substances n'a pas les mêmes caractères physiques. — Le lichen a beaucoup d'analogie avec l'amidon. — Inuline. — Gomme. — Gomme adraganthe. — Ligneux. — Il est le même dans tous les végétaux. — Il se transforme en ulmine par l'action des alcalis.

Le sucre se distingue par la propriété de pouvoir fermenter et donner de l'alcool. Les substances dont nous allons parler n'ont pas cette propriété, quoiqu'elles aient une saveur douce.

Nous allons commencer par la *mannite*. Dans le commerce, on donne le nom de *manne* à une substance produite par les mélèzes, mais qu'au-

SCD Lyon 1

jourd'hui on a reconnu être répandue dans les diverses parties de plusieurs végétaux; la mannite s'extrait de cette substance. Mais on trouve la mannite dans le suc des carottes, de l'ognon, du celleri, de l'asperge, et dans l'aubier de quelques arbres.

Pour l'obtenir pure, on prend de la *manne en larmes*, que l'on dissout dans l'alcool bouillant; le refroidissement donne lieu à un dépôt cristallin, que l'on redissout de la même manière plusieurs fois, et l'on a la mannite parfaitement pure.

La mannite ainsi préparée se présente avec les propriétés suivantes : sa saveur est douce et n'est pas repoussante comme celle de la manne, qui contient quelques principes étrangers, que l'on sépare par les dissolutions répétées dans l'alcool; elle est soluble dans l'eau; soluble dans l'alcool à chaud, peu à froid; elle donne, avec les acides, des produits analogues à ceux que donne le sucre; on la convertit en acide malique, puis en acide oxalique par l'acide nitrique; elle n'est pas susceptible de fermentation alcoolique.

SCD Lyon 1

Cette matière a été analysée par Saussure, Prout et d'autres.

Saussure a trouvé { 38,53 carbone. 60,70 eau. 0,77 hydrogène.

Mais le docteur Prout, par la combustion dans l'oxigène, n'a pas trouvé d'hydrogène excédant, dans le rapport de l'oxigène à l'hydrogène, pour former l'eau; le gaz qu'il a employé n'a pas diminué de volume. Il a eu pour résultat :

38,7 carbone,
61,3 eau.

M. Thénard et moi avions trouvé, comme M. Saussure, un peu d'hydrogène en excès.

Nous avons encore une matière qui se rapproche du sucre par sa saveur; c'est la substance que l'on nomme *sucre de réglisse*. Tout le monde connaît la racine de la plante que l'on nomme ordinairement la réglisse, et dont la saveur est très sucrée. La matière sucrée que renferme cette racine ne ressemble à aucune autre matière connue.

SCD Lyon 1

Pour l'avoir pure, on fait bouillir la racine dans l'eau ; on filtre ; on verse dans la dissolution refroidie de l'acide sulfurique, qui se combine avec la matière sucrée et se précipite. On lave le précipité avec de l'eau acide, parce que l'eau simple le dissoudrait ; on traite ensuite par l'alcool, qui dissout la combinaison acide, et qui en sépare la matière albumineuse. On décompose la dissolution alcoolique par le carbonate de potasse : l'acide sulfurique absorbé forme du sulfate de potasse insoluble dans l'alcool, et il reste en dissolution la matière sucrée de la réglisse, que l'on obtient isolée par l'évaporation.

Cette matière ne cristallise pas ; elle a l'aspect de la résine et est cassante : elle se combine avec les acides, et donne des produits insolubles. Elle a aussi la propriété de s'unir avec les oxides métalliques, et de former des combinaisons insolubles. On pourrait l'extraire du sucre de réglisse, en employant l'oxide de plomb.

Il y a une troisième substance que nous placerons ici ; c'est l'*asparagine*, que MM. Vauque-

SCD Lyon 1

lin et Robiquet ont trouvée dans les asperges. Ils l'ont obtenue en faisant bouillir le suc des asperges dans l'eau pour enlever une matière albumineuse; la chaleur coagule cette matière. En filtrant et réduisant le liquide, qu'ils laissent ensuite évaporer à l'air, il se dépose deux espèces de cristaux : les uns d'asparagine, les autres de mannite. On sépare l'asparagine de la mannite par l'alcool.

L'asparagine cristallise en un prisme droit rhomboïdal, dont l'angle obtus est de 130°; sa saveur est fraîche, nauséabonde et excite la salivation; elle est insoluble dans l'alcool rectifié; elle ne précipite pas l'acétate de plomb. Voilà ce que l'on sait de cette matière. On a cru qu'elle était particulière à l'asperge; mais on l'a trouvée depuis dans la racine de la guimauve, dans celle de la consoude : il est probable qu'on la trouvera dans beaucoup d'autres végétaux.

Le produit immédiat des végétaux dont nous allons maintenant parler, l'*amidon*, est répandu

SCD Lyon 1

dans toutes les plantes ; il fait la base de la nourriture des animaux et de l'homme.

On donne ordinairement le nom d'amidon à une substance que l'on retire de la farine ; mais cet amidon n'est pas pur. La farine contient deux substances très distinctes, l'amidon et le *gluten*, et il faudrait les séparer parfaitement pour avoir l'amidon à l'état de pureté.

Si l'on veut avoir de l'amidon bien purifié, il faut prendre des pommes de terre, les râper, et les laver sur un tamis : l'eau entraîne l'amidon et les matières solubles ; ce qui reste sur le tamis est ce qui n'a pas été bien déchiré. L'amidon se dépose au fond de l'eau ; il est en petits grains, que l'on prendrait au soleil pour des cristaux excessivement fins.

Quant à l'amidon que l'on retire de l'orge, il faut, pour l'obtenir, concasser le grain, le faire fermenter dans des cuves avec de l'eau. La fermentation détruit la matière glutineuse qui est avec l'amidon, c'est-à-dire le gluten, substance de nature animale qui se décompose prompte-

SCD Lyon 1

ment : l'amidon se décomposant bien moins facilement, reste.

L'amidon est une poudre parfaitement blanche, sans forme cristalline ; cependant cette poudre présente des grains qui, dans quelques cas, offrent une espèce de cristallisation.

La densité de l'amidon est assez forte ; elle est de 1,53, ce qui est considérable pour les végétaux, qui ne sont composés que d'élémens d'un poids peu considérable.

L'amidon n'a pas de saveur, ou plutôt il a une saveur fade, et si faible qu'on ne peut la définir.

Il ne se dissout pas dans l'eau froide : c'est d'après cette propriété qu'on le retire des pommes de terre.

Quand on emploie l'action de la chaleur, il s'unit avec l'eau, et forme une matière gommeuse que l'on nomme empois.

L'amidon est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il se change en sucre de raisin par les acides. On se sert ordinairement, pour opérer cette con-

SCD Lyon 1

version, d'acide sulfurique, que l'on fait bouillir avec l'amidon. En prenant 2 parties d'acide sulfurique concentré, 100 parties d'amidon, 4 à 500 parties d'eau, et en faisant chauffer, tout l'amidon est changé en sucre qui peut éprouver la fermentation. L'acide nitrique, en le faisant bouillir avec l'amidon, donnerait également du sucre. Cependant si on le faisait bouillir longtemps, il donnerait de l'acide malique, puis de l'acide oxalique, parce que l'acide nitrique convertit le sucre en ces acides.

L'amidon est rendu soluble par les alcalis, mais n'éprouve pas de changement. On le précipite de cette combinaison par les acides.

Une propriété très importante de l'amidon, que MM. Gaultier de Claubry et Colin ont fait connaître, c'est que l'amidon, combiné avec l'iode, donne une belle couleur bleue. On se sert de cette propriété pour reconnaître la présence de l'amidon par l'iode, ou la présence de l'iode par l'amidon : ce caractère est tout-à-fait décisif. Les combinaisons de l'amidon avec l'iode ont cepen-

SCD Lyon 1

dant des teintes variées, selon les proportions de l'iode : il en existe une blanche quand l'iode est en très petite quantité ; la combinaison est violâtre quand l'iode est en quantité plus sensible ; elle est bleue quand l'iode est en plus grande quantité ; elle peut être noire par excès d'iode.

Dans les arts, la propriété de l'amidon de développer la couleur bleue par l'iode peut être d'une grande utilité. Ce caractère peut servir à reconnaître si une étoffe a été apprêtée par l'amidon. On mouille l'apprêt, et l'on verse dessus une goutte d'iode ; la couleur bleue apparaît si l'amidon a été employé. Le collage en cuve du papier par l'amidon est une opération assez mauvaise ; on reconnaît qu'elle a eu lieu lorsqu'en versant de l'iode sur le papier, il se colore en bleu : le collage du papier par la colle forte ne donne pas cette couleur par l'iode.

La dissolution de l'amidon dans l'eau est précipitée par le sous-acétate de plomb. Elle est aussi précipitée par la noix de galle ; mais la noix de galle présente un phénomène particulier : c'est

SCD Lyon 1

que le précipité se dissout à une température d'environ 50°; au-dessous, il se prend en masse.

L'amidon est insoluble dans l'eau; mais on peut lui donner de la solubilité, et même les propriétés des gommes ou des mucilages. On parvient à lui communiquer cette propriété en le torréfiant légèrement comme on fait du café; il faut seulement qu'il prenne une couleur légèrement brune : dans cet état, quand il est mis dans l'eau, il se dissout très bien et forme une matière gommeuse; il remplace même les gommes.

L'amidon, humecté et soumis à une chaleur de 55°, forme une espèce de gelée et ne peut plus reprendre son état pulvérulent. On a profité de cette propriété pour faire des pâtes alimentaires : vous voyez que la fabrication de ces pâtes n'est pas difficile.

L'amidon, extrait de diverses plantes, est préparé comme aliment. Le *sagou* est la partie amilacée que renferme le centre du palmier; on le retire en pressant la substance molle du palmier et en lavant cette fécule. La *cassave* n'est aussi

SCD Lyon 1

qu'une fécule amilacée que donne la racine du manioc.

Mais la cassave paraît avoir une propriété de plus que les autres fécules; elle est calmante. Dans la racine du manioc, elle est mêlée à une substance vénéneuse qui se dégage par la préparation; elle en peut retenir encore une partie. On ne sait pas quel est ce poison; il est en trop petite quantité dans la cassave pour qu'on ait pu l'étudier.

L'amidon chauffé dans l'eau à 60°, se change en colle. Cependant les amidons de pomme de terre, de blé, ne forment pas de la colle à la même température; ils ne se ressemblent pas sous ce rapport, et ne se ressemblent pas non plus physiquement. La matière gélatineuse qu'ils donnent n'est pas transparente; elle est toujours opaline, ce qui annonce que ce n'est pas une dissolution, car les dissolutions sont caractérisées par la transparence; c'est une combinaison de l'eau avec l'amidon par absorption. Le bois se combine avec l'eau, mais il ne se dissout

SCD Lyon 1

pas dans l'eau : l'amidon et le bois prennent de l'eau et se gonflent sans se dissoudre. La matière gélatineuse que donne l'amidon étant chauffée, l'eau se sépare, et il reste une matière spongieuse ; si on la mêle avec de l'eau en quantité convenable et que l'on fasse bouillir, elle se dissout. Plus on fait bouillir, et plus il y en a de dissoute.

L'amidon cuit, étant exposé à l'air, éprouve des changemens qui ont été examinés par M. de Saussure, et dans le détail desquels je ne puis entrer.

Cependant je dirai que l'amidon cuit, abandonné à lui-même, sans avoir le contact de l'air, produit du sucre d'amidon ou du sucre de raisin, ce qui est la même chose, et une matière gommeuse. La matière sucrée peut aller jusqu'au tiers ou à la moitié du poids de l'amidon. Mais lorsque l'on prend l'amidon cuit, et qu'on l'abandonne au contact de l'air, il se liquéfie, il perd de son poids : cette perte peut aller jusqu'au quart de l'amidon employé. Il y a également

SCD Lyon 1

production de sucre dans cette décomposition.

Je reviens à la formation du sucre par l'amidon; c'est un art de la plus grande importance, qui laisse des regrets pourtant, c'est qu'il ne donne pas le sucre de la canne ou de la betterave.

En prenant 100 parties de fécule de pomme de terre, 2 parties d'acide sulfurique concentré et 400 parties d'eau, et en faisant bouillir, on a du sucre de raisin mêlé à l'acide. L'acide n'est pas altéré et on le retrouve tout entier, et l'amidon est tout entier converti en sucre. Pour enlever l'acide, il suffit de jeter de la craie sur le liquide; elle produit une effervescence. On peut en mettre en excès; on filtre et l'on fait évaporer. C'est avec ce sucre que l'on améliore les vins, surtout en Bourgogne, où le procédé d'améliorer les mauvais vins commence à se répandre. Avec du ferment, ce sucre d'amidon produit une fermentation abondante. Il ne cristallise pas; il ressemble au sucre du raisin : ce sont deux substances identiques. Avec 100 kilogrammes de fécule, on peut obtenir 110 kilogrammes de sucre; si l'on pre-

SCD Lyon 1

nait de l'amidon bien desséché, 100 parties devraient donner 121 parties de sucre, d'après la composition de ces deux substances.

L'amidon peut se combiner avec les oxides métalliques, et former des composés insolubles. Ainsi, avec l'oxide de plomb, M. Berzelius a trouvé que l'amidon formait un composé qui contenait 72 d'amidon et 28 d'oxide de plomb sur 100 parties.

L'amidon a été analysé par plusieurs chimistes, et les résultats obtenus sont peu différens les uns des autres.

M. Thénard et moi avons trouvé que sur 100 parties

L'amidon contient { 43,55 de carbone.
56,45 d'eau.

L'analyse a été reprise par M. Berzelius, et il a trouvé que sur 100 parties

L'amidon contient { 44,25 carbone.
de l'eau.
un peu d'hydrogène.

SCD Lyon 1

Exprimé en atomes, son résultat est

7 atomes de carbone,
6 atomes d'oxigène,
6 $\frac{1}{2}$ atomes d'hydrogène.

Mais l'analyse de l'amidon vient d'être faite encore par le docteur Prout, qui opère par la combustion dans l'oxigène. Il a trouvé que sur 100 parties

L'amidon contient { 44 parties de carbone.
56 eau.

C'est-à-dire que l'oxigène dans lequel il a exécuté la combustion de l'amidon n'a pas éprouvé de diminution, et qu'ainsi l'hydrogène et l'oxigène de l'amidon sont dans des proportions nécessaires pour former de l'eau.

Toutes les céréales contiennent de l'amidon; elles contiennent aussi une autre substance dont nous parlerons bientôt. L'amidon se trouve dans les racines charnues, dans les tubercules; c'est une matière extrêmement répandue dans les végétaux.

SCD Lyon 1

On connaît dans le commerce une substance sous le nom de *lichen*, qui est tout-à-fait analogue à l'amidon ordinaire, et qui n'en diffère que par quelques caractères physiques. On l'extrait du lichen d'Islande. Il sert à la nourriture des habitans de ce pays; mais il a une saveur désagréable, qu'on lui enlève par des lavages avec de l'eau de potasse. On le fait ensuite bouillir avec de l'eau, et il se forme une matière qui ne peut plus être pulvérulente : c'est ainsi que se comporte l'amidon. On nous l'envoie dans cet état. On en fait usage en Pharmacie.

Il y a cependant une différence entre le lichen et l'amidon : le lichen ne donne pas de couleur bleue avec l'iode; il donne une couleur brunâtre. Il a du reste les mêmes propriétés que l'amidon : il donne du sucre traité par les acides, par l'acide sulfurique surtout. Traité par l'acide nitrique, il donne de l'acide oxalique. Il se comporte comme l'amidon avec l'eau, l'alcool et l'éther. On peut considérer le lichen comme étant de l'amidon.

L'*inuline* a aussi des rapports avec l'amidon.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Corps inflammables. — Propriétés générales. — Composition. — Huiles grasses. — On peut séparer de la stéarine et de l'oléine de toutes les huiles par la pression. — Stéarine. — Oléine. — Propriétés des huiles. — Elles sont contenues dans les graines. — Huiles siccatives. — On peut les rendre plus siccatives par la litharge. — Huile de lin, d'œillet, de chenevis. — D'olives. — D'œillet. — Moyen de distinguer un mélange de ces deux dernières huiles. — Huile de colza. — Moyen de la purifier. — Huile de navettes. — Sa purification. — Cire. — Cire de *mirica cerifera* et d'autres végétaux. — Caoutchouc. — On le trouve dans beaucoup de plantes en Europe. — De la saponification. — Acide stéarique. — Margarique. — Oléique. — Glycérine. — Composition des acides gras.

Nous allons nous occuper des corps inflammables. Les substances comprises dans cette section sont nombreuses, de nature même fort dis-

SCD Lyon 1

semblable, quoique ayant des propriétés communes, que nous allons commencer par exposer. On entend par matières inflammables celles qui peuvent brûler, comme les huiles, la graisse, les huiles volatiles. Ce caractère d'inflammabilité appartient bien à toutes les substances de cette section, mais il n'appartient pas à elles seules; le meilleur caractère est celui qui est tiré de leur composition : or, toutes ces matières inflammables contiennent de l'hydrogène en excès. Nous ajouterons à cela qu'en général elles ne sont pas solubles dans l'eau; les matières grasses sont toutes dans ce cas. Il est vrai que l'alcool, qui est une substance inflammable, est très soluble. En résumé, les matières inflammables seront pour nous des matières qui auront excès d'hydrogène sur l'oxigène, relativement aux proportions de l'eau, qui brûleront avec flamme, et dont un grand nombre ne seront pas solubles dans l'eau. Nous diviserons ces substances en deux classes : dans la première, nous comprendrons celles qui sont insolubles dans l'eau, comme

SCD Lyon 1

les corps gras, les huiles, les résines; dans la seconde, nous mettrons celles qui sont solubles, comme l'alcool, l'éther. Cette division doit être considérée plutôt comme commode que comme réelle.

Parmi les substances inflammables qui ne se dissolvent pas dans l'eau, il y a les huiles fixes ou huiles grasses, lesquelles comprennent des corps solides. L'huile d'olives en hiver est complètement gelée; la cire, le caoutchouc, et beaucoup de corps gras sont dans cette classe. Nous ne considérerons pas l'état solide ou liquide, qui ne change pas la nature chimique de ces corps.

L'autre division comprendra les essences, matières liquides ordinairement, mais quelquefois solides. Enfin, nous aurons à examiner les résines, qui se placeront à côté des essences, en sorte que nous allons parler d'abord des huiles fixes proprement dites, ensuite des huiles volatiles et des résines.

Je remarque d'abord que les corps que nous avons à étudier, quelle que soit leur origine,

SCD Lyon 1

qu'elle soit végétale ou animale, sont composés de carbone, d'hydrogène, souvent d'oxigène, et jamais d'azote; de manière que ce que nous dirons ici des matières grasses, nous l'étendrons aux matières grasses du règne animal, et même nous serons forcés, pour étudier certains corps, de prendre des matières grasses parmi les substances animales.

Nous venons de dire que ces matières grasses, ou huiles fixes, renferment toujours du carbone et de l'hydrogène, jamais d'azote, et quelquefois de l'oxigène; cependant, le cas le plus général est qu'elles contiennent de l'oxigène.

L'immense variété des corps gras ou des huiles fixes est, pour ainsi dire, effrayante; mais on est parvenu à retirer de ces corps un petit nombre de substances composantes, qui par leurs mélanges divers les représentent ou les forment tous. Nous ne pourrons vous parler que des caractères, des genres ou des espèces qui ont quelque importance en Chimie et dans les arts;

SCD Lyon 1

le temps nous manque pour passer en revue toutes les espèces.

C'est à M. Chevreul que l'on doit d'avoir simplifié l'étude de cette partie de la science, par la découverte qu'il a faite des changemens que les substances qui composent les corps gras éprouvaient par les agens chimiques.

En prenant une des matières solides dont nous nous occupons, comme le suif, par exemple, on peut en extraire par des moyens mécaniques convenables deux substances ; l'une qui est solide à la température ordinaire et qui, parce qu'elle a été extraite du suif, a reçu le nom de *stéarine ;* l'autre qui est liquide, et qui, par son aspect, a reçu le nom d'*oléine*. Puisqu'on peut retirer du suif ces deux substances par des moyens mécaniques, on doit admettre qu'elles y étaient en mélange; ce qui le prouve invinciblement, c'est qu'en les réunissant dans les mêmes proportions que donne le suif, on forme du suif.

Si l'on prend une matière plus molle, de l'huile d'olives qui est liquide à la température ordi-

SCD Lyon 1

naire, et qui en hiver se fige en partie, et qu'on la traite par des moyens mécaniques, on en séparera aussi deux parties. Ainsi, en la pressant entre des papiers non collés, on absorbera la partie liquide, et la partie solide restera sur les papiers; en renouvelant suffisamment les papiers, on finira par absorber entièrement la partie liquide que les papiers rendront par pression, et l'on aura encore de la *stéarine* et de l'*oléine*.

Par des moyens mécaniques, on peut donc diviser les huiles fixes et les corps gras en deux substances composantes, l'une solide, l'autre liquide, et par la connaissance de ce fait nous pouvons nous rendre compte de la nature des corps gras ou des huiles fixes. Ces corps sont plus solides à proportion que la stéarine domine; ils sont liquides quand au contraire c'est l'oléine qui domine.

Les huiles et les corps gras ont des propriétés particulières, non-seulement à raison des proportions de la stéarine et de l'oléine, mais encore à raison des matières colorantes et odorantes qu'elles contiennent. Ces matières colorantes et

SCD Lyon 1

odorantes ne paraissent pas, au reste, faire partie de leur nature intime.

Nous allons commencer par exposer les propriétés de la stéarine et de l'oléine, supposées à l'état de pureté.

C'est M. Braconnot qui a indiqué le moyen mécanique de les séparer de l'huile par le papier non collé que l'on mouille et presse pour en retirer ensuite l'oléine qu'il a absorbée.

On peut, pour les séparer, employer, comme a fait M. Chevreul, des moyens chimiques. L'oléine est plus soluble dans l'alcool que la stéarine. Si l'on veut préparer l'oléine, il faut prendre les corps dans lesquels elle domine ; si l'on veut préparer la stéarine, il faut prendre les corps où elle est en plus grande proportion. Pour avoir la stéarine, je suppose, on traite le suif par l'alcool qui dissout l'oléine; on sépare le précipité, que l'on traite de nouveau par l'alcool ; et en traitant ainsi successivement les précipités, on finit par avoir la stéarine assez pure. L'oléine est dans la dissolution; mais quelques précautions que l'on

SCD Lyon 1

prenne, on ne peut pas se flatter d'avoir la stéarine et l'oléine absolument pures; elles se dissolvent l'une et l'autre : la stéarine retient de l'oléine, l'oléine entraîne de la stéarine. Cela n'empêche pas d'admettre dans les huiles et les corps gras deux substances bien distinctes par leur état et leur composition; de sorte que ce que je viens de dire est incontestable relativement à la composition de ces substances par le mélange de deux autres.

La stéarine se distingue par les propriétés suivantes : elle est insoluble; en se séparant de l'alcool, elle cristallise en aiguilles fines; elle est cassante; elle tache peu les doigts; elle fond à 44° du thermomètre centigrade; l'alcool bouillant en dissout 16 parties, ce qui est peu considérable. En général, les corps gras ne sont pas très solubles dans l'alcool. Elle se comporte avec les alcalis et les acides d'une manière remarquable, que nous examinerons tout à l'heure. Les stéarines de mouton, d'homme, d'olive, sont à peu près les mêmes. Sur 100 parties, selon M. Chevreul,

SCD Lyon 1

La stéarine contient { 78,776 carbone. 9,454 d'oxigène. 11,770 d'hydrogène.

On voit qu'elle est riche en charbon. En général, les matières grasses contiennent beaucoup de charbon. Je ne citerai pas les diverses analyses qui ont été faites de la stéarine particulière à chaque corps gras; les différences entre les résultats ne sont pas très grandes.

L'oléine est une matière liquide à 4° au-dessous de zéro; à 5 ou 6° au-dessous de zéro, elle se congèle et prend la forme de petits cristaux en aiguilles. Sa densité est de 0,913. Elle est insoluble dans l'eau; plus soluble dans l'alcool bouillant que la stéarine, et à froid il en retient aussi une quantité plus considérable. Sa composition est à peu près analogue à celle de la stéarine. Sur 100 parties,

L'oléine contient { 79,354 carbone. 9,556 d'oxigène. 11,090 d'hydrogène.

Tel est le résultat que donne l'analyse de l'oléine

SCD Lyon 1

de mouton. Les nombres des autres oléines oscillent autour de ceux-là.

La stéarine et l'oléine ne sont pas volatiles; elles donnent bien des produits volatils, mais alors il y a décomposition. C'est parce que ces substances ne sont pas volatiles qu'on nomme les huiles qu'elles forment *huiles fixes;* leurs mélanges et elles-mêmes peuvent supporter une température de 300° sans se décomposer. Quand on les chauffe, on observe des bulles qui se dégagent : ces bulles sont dues à un peu d'eau.

Plus haut que 300°, elles commencent à se décomposer : elles donnent des gaz inflammables et des acides.

Ces matières ont la propriété de tacher. Une fois qu'on a mis une goutte d'huile sur le papier, la tache reste; l'huile ne s'en va pas, elle ne se volatilise pas, elle est fixe. Si l'eau n'était pas volatile, elle persisterait sur les corps et tacherait comme les huiles et les graisses.

D'après ce qui précède, il est facile de se faire une idée des diverses espèces d'huiles. Leur na-

SCD Lyon 1

ture dépend des proportions de la stéarine et de l'oléine, et dans toutes l'oléine domine ; c'est pour cela qu'elles sont liquides.

Avant que d'entrer dans quelques détails sur les huiles, j'exposerai ici les propriétés qui appartiennent à toutes.

Les huiles grasses, exposées à l'action de l'air, absorbent peu à peu de l'oxigène : cette absorption est fort lente; il faut à quelques-unes non-seulement plusieurs mois, mais même plusieurs années. Cet oxigène, d'après les expériences de M. Saussure, ne forme pas d'eau; il est fixé. Cependant, il y en a une portion qui forme de l'acide carbonique.

L'huile de noix, selon une de ces expériences, avait absorbé 145 fois son volume de gaz oxigène, et n'avait produit que 22 volumes de gaz acide carbonique.

Parmi les corps simples qui ont de l'action sur les huiles, je citerai celle du chlore. Quand on le fait arriver à l'état gazeux sur les huiles, il leur enlève une portion d'hydrogène avec laquelle il

SCD Lyon 1

se combine pour former de l'acide hydrochlorique que l'on peut recueillir; et en même temps une partie du chlore se combine avec l'huile et prend la place de l'hydrogène enlevé, de sorte que l'on a une autre substance inflammable. Voici du suif qui a été traité de cette manière; il présente maintenant une substance molle, dans laquelle il y a beaucoup de chlore. Voici de la cire qui a été traitée d'une manière analogue, et qui a aussi donné un nouveau composé.

L'iode, le brome, ont des actions analogues.

Le soufre, le phosphore, ont aussi une action sur les corps gras; mais elle est beaucoup plus faible.

Le soufre se dissout dans les corps gras; le phosphore s'y dissout aussi, et l'on peut même faire cristalliser cette combinaison du phosphore. Si l'on favorise la dissolution par l'action de la chaleur, il se produit un phénomène semblable à celui que présente le chlore : il y a de l'hydrogène enlevé et formation d'hydrogène phos-

SCD Lyon 1

phoré, et le phosphore prend la place de l'hydrogène.

Le potassium n'exerce qu'une action faible sur les huiles; cependant comme il en est qui contiennent de l'oxigène, il agit sur elles : il passe à l'état de potasse, et forme ensuite une espèce de savon.

Les huiles fixes sont insolubles dans l'eau, ou solubles d'une manière insensible.

L'alcool peut les dissoudre, mais en petite quantité, à froid; à chaud, il en dissout une quantité plus considérable.

Le véritable dissolvant des corps gras est l'éther sulfurique.

Les acides et les alcalis, par l'action de la chaleur, produisent le phénomène de la saponification, dans lequel la stéarine et l'oléine se transforment en acides.

L'acide sulfurique produit la saponification.

Le feu appliqué aux corps gras les décompose, et produit aussi des acides en même temps qu'il donne d'autres substances.

SCD Lyon 1

Les huiles dont nous parlons maintenant sont contenues dans les graines de certains végétaux, et on les en extrait par simple pression. Quand on opère à froid, ou en employant une chaleur modérée, on a l'huile la plus pure, l'huile vierge; quand on opère en chauffant les graines, on a une huile moins pure. L'action de la chaleur a pour but de rendre l'huile plus fluide, et alors elle s'extrait plus facilement. Les graines contiennent souvent une matière albumineuse qui est coagulée par l'action de la chaleur.

Parmi les huiles, il en est qui se dessèchent plus promptement à l'air que d'autres; de là une distinction peu importante de ces substances en huiles siccatives et en huiles non siccatives.

L'huile de lin est très siccative; sa densité est de 0,928. A la température ordinaire, elle est fluide; elle ne se solidifie qu'à 20° au-dessous de zéro. Étant laissée à l'air, elle se fige peu à peu; elle absorbe de l'oxigène et devient solide : c'est ce que l'on appelle se dessécher. Cette propriété a rendu l'huile de lin impor-

SCD Lyon 1

tante. On a cherché, pour la rendre encore plus utile, à abréger le temps de la dessiccation, et l'on y est parvenu en cuisant l'huile à un feu plus ou moins fort. Elle donne de l'eau, une une huile plus fluide qui se sépare, et elle s'épaissit et se brunit à la fois; elle est comme une pâte molle, et on l'applique, rendue plus fluide par la chaleur, sur les cuirs. On ajoute aussi, en la cuisant, un peu de litharge en poudre impalpable pour la rendre siccative; cet oxide de plomb fournit de l'oxigène, car le plomb est en grande partie réduit. On ajoute encore quelquefois du sulfate de zinc; mais on ne connaît pas les effets de ce corps.

Quand on doit employer l'huile de lin avec les couleurs, on ne la rend pas siccative, ou au moins on la dessèche très peu.

Cette même huile, fortement desséchée et mêlée avec le noir de fumée, constitue l'huile des imprimeurs.

L'huile de chènevis est dans le même cas; elle est très siccative.

SCD Lyon 1

L'huile d'œillet ou de pavot est siccative, et employée pour la peinture; on l'emploie aussi pour la table, parce qu'elle n'a pas de saveur.

L'huile d'olives se distingue par un parfum qui est celui de l'olive. Dans le commerce on aromatise l'huile d'œillet, en la mêlant avec de l'huile d'olives. La densité de l'huile d'œillet est de 0,925.

On met parmi les huiles siccatives l'huile de ricin, qui s'en distingue cependant par une grande solubilité dans l'alcool, ce qui annonce une nature différente.

Comme exemple d'huile non siccative, je citerai l'huile d'olives : sa densité à 12° est de 0,919. Cette densité, comme celle de toutes les huiles, est très variable, selon la température. Les huiles se dilatent beaucoup par la chaleur, et même d'une manière assez régulière, jusqu'à 100° et au-dessus.

On distingue dans l'huile d'olives plusieurs variétés, en raison de l'époque de la préparation. La plus pure est l'huile vierge, extraite par simple

SCD Lyon 1

pression ; elle a un parfum agréable, et se prend en masse l'hiver. On a une huile de seconde qualité, quand l'extraction est opérée par l'eau chaude : elle est moins agréable que la première. Enfin il y a une huile plus commune que l'on extrait des olives conservées sans soins, et qu'on a laissées fermenter ; cette huile est excellente pour les savons.

L'huile d'olives est beaucoup plus chère que les autres ; l'huile d'œillet coûte moitié moins : il est vrai qu'elle ne forme pas des savons aussi parfaits. Dans le commerce, on n'a pas manqué de mêler l'huile d'œillet à l'huile d'olives. On a donné un moyen de reconnaître ce mélange.

Le moyen n'est pas rationnel, mais il est suffisant pour le commerce et les arts : il est dû à un pharmacien de Marseille. Il consiste à faire du nitrate de mercure en dissolvant 12 parties de mercure dans 15 d'acide nitrique à 58°. Ce nitrate étant fait, on le conserve pour s'en servir au besoin. On mélange 92 grammes de l'huile qu'on veut éprouver avec 8 grammes de la dis-

SCD Lyon 1

solution mercurielle ; on agite bien, et on laisse le mélange du jour au lendemain dans un lieu frais. L'huile d'olives se prend en masse ; l'huile d'œillet ne donne qu'un dépôt insignifiant : leur mélange donne une masse figée proportionnelle à la quantité d'huile d'olives. Ayant les termes extrêmes, on fait des mélanges dans des proportions déterminées de l'huile d'olives pure avec l'huile d'œillet, et l'on voit celui qui se rapproche de l'huile que l'on examine. Quand on a l'habitude de ce genre d'épreuve, on peut évaluer la quantité d'huile d'œillet qui entre dans le mélange, à $\frac{1}{50}$ près.

Parmi les huiles non siccatives, il faut ranger l'huile d'amandes douces.

L'huile de colza et l'huile de navette sont extraites de la graine des plantes de ce nom qui sont cultivées dans le Nord : on les emploie pour l'éclairage et pour la fabrication des savons. Ces huiles sont inflammables ; mais quand on les applique à l'éclairage, elles forment avec les mèches ce que l'on appelle *champignon*, et don-

SCD Lyon 1

nent par conséquent une mauvaise combustion. M. Thénard a trouvé le moyen de purifier l'huile de colza, ou de détruire la matière mélangée à l'huile qui nuit à l'éclairage. Pour cela, il faut mêler à l'huile 2 centièmes de son poids d'acide sulfurique concentré; on n'en emploie quelquefois que 1 $\frac{1}{2}$ centième. On agite l'huile pendant 20 minutes ou une demi-heure; l'acide sulfurique n'agit pas sur l'huile, et détruit la matière étrangère qui forme des flocons bruns. Quand on voit les flocons bien rassemblés, on juge que l'opération est terminée. On ajoute les $\frac{2}{3}$ d'eau relativement au volume de l'huile; on agite encore, et l'eau enlève l'acide sulfurique. Il faut ensuite livrer au repos pendant 4 à 5 jours, et entretenir une température élevée pour que l'huile soit plus fluide. On décante l'huile, et on la passe au travers du coton mis entre des plaques de métal percées de trous.

On purifie l'huile de navette en la battant avec les débris de la graine d'où elle a été extraite. On forme avec ces débris des pains ou des gâ-

SCD Lyon 1

teaux ; en en mettant quelques kilogrammes dans un tonneau avec de l'huile et en agitant, l'huile perd toute matière étrangère qui lui est enlevée par la graine.

L'huile de palme est ordinairement solide ; elle ne se fond qu'à une température de 29°. Le beurre de cacao, le beurre de muscade, le beurre de laurier, sont des huiles concrètes : elles sont toujours pour nous des mélanges de stéarine et d'oléine. La stéarine y domine, et c'est ce qui leur donne de la consistance.

Nous placerons à la suite de ces huiles grasses d'autres corps à l'état solide, mais qui doivent être distingués des corps que nous venons d'examiner : telle est la cire. Elle est différente par son état et par ses propriétés chimiques.

La cire commune est le résultat du travail des abeilles. On avait cru long-temps qu'elle était sécrétée par les végétaux où les abeilles allaient la recueillir ; mais Hubert de Genève a montré qu'elle était le résultat d'une sécrétion particu-

SCD Lyon 1

lière de l'insecte, car on recueille de la cire en nourrissant les abeilles avec du miel.

Cependant les végétaux fournissent de la cire par leurs tiges, leurs feuilles, leurs fruits; cette substance est répandue partout dans la végétation. Il y a des végétaux qui en fournissent une grande quantité.

La cire des abeilles est ordinairement jaune; mais on peut facilement lui enlever cette couleur. On fond la cire, on la fait tomber sur un cylindre de bois, qui plonge dans l'eau et qui tourne; elle se réduit en nappes ou en rubans minces qui se détachent du cylindre. Ces rubans jaunes, exposés au soleil pendant quelques minutes, y blanchissent promptement : on les étend sur des toiles pour les exposer au soleil; quand la cire est blanche, on la fond de nouveau et on l'expose encore au soleil : alors elle est pure. Dans cet état, elle n'a ni odeur ni saveur. Sa densité à 15° est de 0,966; elle se fond à 63° centigrades.

La cire est peu soluble dans l'alcool. A chaud,

SCD Lyon 1

elle s'y dissout en quantité notable; par le refroidissement, elle donne des flocons qui n'ont aucune apparence cristalline. M. John a cru voir deux substances distinctes dans la cire : quand on la traite par l'alcool de manière à ne pas tout dissoudre, on la divise en deux parties; celle qui a été dissoute n'a plus les mêmes propriétés, mais il y a eu là altération, et rien ne prouve qu'il y ait deux matières dans la cire.

La cire est particulièrement distinguée des corps précédens par le refus de se laisser saponifier. Elle forme une émulsion, une matière laiteuse avec les alcalis, mais ne se combine pas. Elle ne s'altère pas étant fondue avec le carbonate de potasse, car on peut l'en séparer avec toutes ses propriétés. On la dissout dans le carbonate de potasse pour cirer les appartemens.

On blanchit la cire par le chlore; mais il se combine avec la cire, et en la brûlant, elle répand dans les appartemens des vapeurs épaisses d'acide hydrochlorique. Il faut renoncer à ce moyen de la blanchir.

SCD Lyon 1

On a trouvé la cire dans le *myrica cerifera*, arbrisseau qui croît dans la Louisiane. Les baies de ce végétal sont enveloppées d'une couche de cire que l'on détache dans l'eau chaude; cette cire ne diffère pas sensiblement de celle des abeilles. Selon M. John, elle fond à 43°. Elle a une densité différente de celle que nous avons donnée pour la cire; excepté cela, elle lui ressemble.

On a aussi donné le nom de cire à une matière inflammable que l'on trouve sur l'écorce d'un palmier. Mais cette matière ayant été examinée dernièrement, on lui a attribué des propriétés qui la distinguent des cires et la rapprochent des résines.

Elle se dissout mieux dans l'alcool que la cire. Elle demande pour se fondre une chaleur beaucoup plus considérable : il lui faut une température entre 92° et 100°, comme pour les résines. Elle paraît mieux se combiner avec les alcalis. Elle brûle avec de la fumée, ce que ne fait pas la cire. On ne la brûle pas dans le pays, à moins

SCD Lyon 1

que ce ne soit le peuple; pour en faire un éclairage de luxe, il faut la mêler avec le suif.

Il y a aussi une autre matière qui mérite le nom de cire, et que l'on trouve dans le lait de l'arbre de la vache. Le suc de cet arbre est un véritable lait; les Indiens s'en nourrissent. On sépare de ce lait une matière qui se fond à 65°, et qui paraît avoir la plus grande analogie avec la cire ordinaire.

Enfin, il y a une matière que l'on appelle la matière verte des végétaux et qui paraît composée de deux substances, dont l'une se rapproche de la cire. Quand on prend les feuilles et qu'on les traite par l'alcool, on en sépare une matière grasse qui, sans avoir toutes les propriétés de la cire, s'en rapproche cependant; c'est un objet qui mérite de nouvelles recherches. La matière verte joue un grand rôle dans le règne végétal; elle sert à la nutrition, et y remplit les mêmes fonctions que le sang dans les animaux.

Nous terminerons l'histoire de la cire en faisant connaître son analyse. Sur 100 parties

SCD Lyon 1

La cire contient { 81,79 de carbone. 12,67 d'hydrogène. 5,54 d'oxigène.

Cette analyse est de M. Thénard et de moi.

Nous allons maintenant étudier des corps inflammables solides.

Nous placerons ici le caoutchouc. C'est une matière qui se présente à l'état solide; mais elle était en dissolution dans le suc végétal qui la contient. Elle a une couleur brune qui lui est étrangère : elle est produite par la dessiccation qu'on lui fait éprouver quand on la prépare. Cette matière, à l'état solide, est élastique; c'est ce qui lui a fait donner le nom de gomme élastique. Pendant l'été, elle est ramollie. Quand on la coupe en été et que l'on rapproche les deux sections, en raison du ramollissement, elles adhèrent et se collent l'une à l'autre. Par cette propriété, on peut faire avec la gomme élastique des cylindres du diamètre que l'on veut, et ces cylindres lutent parfaitement les tubes; ils ne laissent rien échapper par les sutures. Mais

SCD Lyon 1

il faut, pour bien souder les coupures, exposer les tuyaux de caoutchouc à la vapeur de l'eau bouillante. On serre le tuyau avec un fil sur le tube qu'on veut luter.

Le caoutchouc a une densité moindre que celle de l'eau ; cette densité est exprimée par 0,933.

Cette matière brûle très bien en donnant beaucoup de fumée; on n'en a pas fait l'analyse : on peut être certain que l'hydrogène y est en excès.

Dans l'eau, elle est complètement insoluble; elle se dissout très bien dans l'alcool.

Elle se dissout aussi dans l'éther sulfurique, mais il faut des précautions particulières. Si l'on prenait la gomme élastique et qu'on la fît bouillir dans l'éther sulfurique, elle s'y dissoudrait mal; il faut auparavant la faire bouillir dans l'eau.

L'alcool la précipite de la dissolution dans l'éther, parce que l'alcool s'empare de l'éther.

Le caoutchouc se dissout dans les huiles essentielles et dans les huiles grasses, et forme des vernis.

SCD Lyon 1

Quoique cette substance donne de l'ammoniaque par la distillation, elle ne doit pas être considérée comme contenant de l'azote; c'est une substance qui lui est étrangère qui contient l'azote.

Soumise à l'action de la chaleur, elle donne une masse glutineuse et persiste dans cet état.

Cette matière est d'un très grand usage dans les arts pour les vernis.

Elle ne se dissout pas dans la potasse et ne forme pas de savon.

On la trouve répandue dans un grand nombre de végétaux de l'Amérique méridionale et des Indes orientales. Ces arbres ont un suc laiteux dans lequel nage le caoutchouc, mêlé avec une matière caséeuse de nature animale. Ce suc laiteux s'épaissit au contact de l'air, et donne la gomme élastique blanche.

Celle qu'on nous envoie est noire, parce que, pour faire épaissir plus promptement le caoutchouc, on expose le suc laiteux à la fumée.

SCD Lyon 1

On trouve le caoutchouc en Europe dans plusieurs plantes : on le trouve dans le guy, dans la scorsonnaire, le salsifis ; le suc de ces plantes est laiteux. En prenant une goutte de ce lait, l'humidité s'évapore, et il reste une petite boulette de caoutchouc. Le suc du figuier et d'autres végétaux contient aussi cette substance.

Ayant parcouru les principaux corps gras, nous allons nous occuper de la saponification.

La saponification consiste à mêler le corps gras avec un alcali ou un oxide, avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux, la baryte, la strontiane, l'oxide de plomb, l'oxide de zinc, etc. (Les oxides de fer et de cuivre n'ont pas l'énergie suffisante pour produire la saponification.)

La saponification peut se faire, soit en prenant un corps gras, soit en prenant un mélange de stéarine et d'oléine : dans l'un et l'autre cas, la base déterminera la formation de trois acides, les acides stéarique, margarique et oléique qui s'uniront avec elle, et d'une substance particulière à laquelle on a donné le nom de glycérine et qui

SCD Lyon 1

reste dans la dissolution. C'est à M. Chevreul que l'on doit la connaissance de ces phénomènes de la saponification. Pour fixer les idées, prenons une substance grasse particulière et une base particulière, et voyons comment, par l'analyse, on peut acquérir la preuve de la formation de trois sels dans la saponification, et d'une matière nouvelle, la glycérine.

Prenons 4 parties de graisse de porc, 4 parties d'eau et 1 partie de potasse caustique. Il faut les faire bouillir jusqu'à ce que la matière devienne transparente. L'opération de la saponification est terminée quand, prenant de la matière bouillie et la mettant dans l'eau chaude, elle s'y dissout complètement sans laisser d'yeux à la surface. Alors, la graisse est changée en trois acides, stéarique, margarique et oléique, et en glycérine : les acides sont combinés avec la potasse, et forment trois sels réunis.

Les alcalis n'ont d'autre effet que de déterminer, par leur affinité, la formation de ces acides; ou bien, s'ils existaient dans la stéarine et dans l'o-

SCD Lyon 1

léine, les alcalis les séparent, les mettent à nu pour s'en emparer.

La glycérine est soluble dans l'eau; les acides stéarique, oléique, margarique, n'y sont pas solubles.

Si donc on verse dans la matière bouillie un acide, comme il s'emparera de la potasse, on aura les trois acides stéarique, margarique et oléique isolés : à froid, ils formeront comme un précipité; à chaud, ils viennent nager sur l'eau, et l'on peut les enlever. La glycérine reste dans la dissolution.

M. Chevreul s'est servi de l'acide phosphorique ou de l'acide tartrique pour précipiter les acides stéarique, margarique et oléique : on pourrait prendre un acide quelconque.

La glycérine étant dans la dissolution, en évaporant jusqu'à siccité et en traitant par l'alcool, on l'obtient isolée. C'est une matière sirupeuse, sans couleur, d'une saveur douce.

Il s'agit de séparer les acides stéarique, margarique et oléique, et pour simplifier supposons

SCD Lyon 1

qu'il n'y en ait que deux, l'acide stéarique et l'acide oléique. La graisse d'homme est dans ce cas; elle ne donne que deux acides, l'acide margarique et l'acide oléique, ou plutôt elle ne fournit, par la saponification, que ces deux acides.

On redissout les acides stéarique et oléique par la potasse après en avoir pris le poids, et l'on étend la dissolution d'une grande quantité d'eau; avec le temps, il se forme un dépôt blanc, nacré. Voici pourquoi.

L'eau en grande quantité décompose en partie les sels, et il se forme un bi-stéarate et un bi-margarate de potasse, lesquels sont insolubles, tandis que les stéarates et margarates neutres sont solubles. Nous supposons ici qu'il n'y ait que de l'acide stéarique. On sépare le bi-stéarate qui a entraîné avec lui de l'oléate; pour cela, on traite par l'alcool bouillant, qui dissout très bien l'oléate et le bi-stéarate, et qui à froid ne dissout bien que l'oléate; on fait cristalliser; l'oléate reste dans l'alcool; on redissout les cristaux dans l'alcool bouillant; on fait cristalliser de nouveau,

SCD Lyon 1

et par des cristallisations successives on a un bi-stéarate assez pur.

Pour avoir le stéarate neutre qui reste dans la dissolution, on ajoute une petite quantité d'acide stéarique; le stéarate, transformé en bi-stéarate, se précipite, et l'on n'a plus dans la dissolution que de l'oléate de potasse.

On décompose l'oléate de potasse par un acide, et l'acide oléique vient nager sur l'eau.

On décompose aussi le stéarate en le faisant chauffer avec de l'eau et un acide : l'acide stéarique perdant la potasse, surnage le liquide.

S'il y avait eu, par la saponification, formation d'acide margarique en même temps que d'acide stéarique, comme dans l'hypothèse que nous avons faite de la saponification de la graisse de porc, on séparerait le bi-margarate de potasse du bi-stéarate par l'alcool ; le margarate y est plus soluble que le stéarate.

L'acide stéarique se présente comme une masse blanche; mais si on le fait cristalliser dans l'alcool, on peut l'obtenir en belles aiguilles. Il est

SCD Lyon 1

tout-à-fait insoluble dans l'eau. Il se fond à 70° du thermomètre centigrade. Il est très soluble dans l'alcool, tandis que la matière grasse y est insoluble : 1 partie d'alcool à 50° dissout 1 partie d'acide stéarique.

Ce qui caractérise l'acide stéarique est d'être solide et gras; de brûler comme de la cire; de se fondre à 70°; d'être soluble dans l'alcool; de rougir les couleurs bleues végétales; de pouvoir neutraliser les alcalis, et de former des sels qui cristallisent, et que l'on a improprement nommés *des savons*.

L'acide margarique ne se distingue de l'acide stéarique que parce qu'il se fond à 60°, et qu'il donne dans ses combinaisons salines des cristaux nacrés; c'est par ces motifs que M. Chevreul a été porté à le considérer comme un acide particulier : ces raisons ne nous paraissent pas suffisantes pour établir une différence entre eux. Au reste, pour notre étude, nous pouvons faire abstraction de l'acide margarique.

L'acide oléique se présente comme une ma-

SCD Lyon 1

tière liquide : il ne se fige qu'à plusieurs degrés au-dessous de zéro. Il n'a pas de saveur sensible; il rougit très peu le tournesol. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide stéarique et l'acide oléïque peuvent être volatilisés l'un et l'autre par une chaleur ménagée.

L'acide oléïque a pour densité 0,898. Il se combine très bien avec toutes les bases. Nous parlerons de quelques-uns de ces sels.

Donnons maintenant la composition des acides stéarique et oléïque ; elles diffèrent très peu l'une de l'autre. Et d'abord ils ont le même nombre équivalent 33,33. C'est avec ce nombre qu'ils neutralisent les bases.

100 parties d'acide stéarique contiennent. . { 7,463 d'oxigène. / 79,963 de carbone. / 12,574 d'hydrogène.

Ou bien l'acide stéarique est formé de. . { 5 atomes d'oxigène. / 70 atomes de carbone. / 17 ½ atomes d'hydrogène.

SCD Lyon 1

100 parties d'acide margarique contiennent..	9,07	d'oxigène.
	78,67	de carbone.
	12,26	d'hydrogène.

100 parties d'acide oléique contiennent. . .	7,59	d'oxigène.
	81,32	de carbone.
	11,09	d'hydrogène.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Stéarate et bi-stéarate de potasse. — Oléate et bi-oléate de potasse. — Fabrication du savon. — Différence du savon blanc et du savon marbré. — Glycérine. — Formation des acides stéarique, margarique et oléique par la distillation et l'action de l'acide sulfurique. — Huiles essentielles. — Les unes contiennent de l'oxigène, les autres n'en contiennent pas. — Essence de térébenthine. — Pour l'obtenir pure, on la distille avec l'eau. — C'est le moyen qu'on emploie pour obtenir les huiles essentielles. — Camphre artificiel. — Camphre. — Naphte. — Pétrole. — Naphtaline. — Résines. — Elles se comportent comme des acides. — Colophane. — Copal. — Laque. — Succin. — Alcool.

Relativement aux acides qui sont le produit de la saponification, nous avons à examiner leurs combinaisons avec les diverses bases. Nous par-

SCD Lyon 1

lerons d'abord de celles qu'ils forment avec la potasse.

L'acide stéarique forme avec les bases deux espèces de sels : des sels neutres, contenant 1 atome d'acide et 1 atome de base, ou des bi-stéarates, contenant 2 atomes d'acide et 1 atome de base.

En chauffant le stéarate neutre de potasse, il se transforme en grumeaux. Dissous dans l'alcool bouillant, il cristallise par le refroidissement en paillettes. Il a une saveur légèrement alcaline. L'alcool pur, bouillant, en dissout 15 parties; l'alcool moins pur en dissout moins : à froid, l'alcool en dissout $\frac{1}{2}$ partie. Les acides, en s'emparant de la potasse, séparent facilement la matière grasse ou l'acide stéarique. L'eau décompose le stéarate de potasse; nous n'étudierons pas ces phénomènes de décomposition dans tous leurs détails : ces phénomènes dépendent des proportions d'eau. Nous supposerons que l'on dissout le stéarate neutre dans une grande quantité d'eau.

La potasse a une grande affinité pour l'eau, plus grande que celle qu'elle a pour l'acide stéa-

SCD Lyon 1

rique : le liquide devient laiteux, se trouble, et laisse déposer une matière sous forme de petites paillettes nacrées; l'eau s'empare d'une portion de la base, et le sur-sel se précipite. Les stéarates deviennent insolubles quand l'acide est dominant; c'est le contraire de ce que nous avons vu généralement jusqu'ici. Les acides rendent ordinairement plus solubles les combinaisons, étant eux-mêmes très solubles; mais ici l'acide est une matière grasse peu soluble. Le sel qui se précipite est précisément le bi-stéarate, que l'on obtient plus pur en le faisant dissoudre dans l'alcool chaud, et en le faisant cristalliser.

Lorsqu'on prend du savon ordinaire, qui n'est qu'un mélange de stéarate, de margarate et d'oléate, et qu'on en fait une dissolution dans l'eau, à froid, la dissolution n'est jamais transparente; à chaud, il se forme un liquide jaunâtre, qui laisse déposer une matière blanche. Ce dépôt est un bi-stéarate, un bi-margarate et un bi-oléate.

La soude forme, avec l'acide stéarique, des composés analogues à ceux donnés par la potasse :

SCD Lyon 1

elle forme d'abord un stéarate neutre qui se décompose par l'eau, et donne un bi-stéarate.

L'acide oléique étant un acide liquide à la température ordinaire, il forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des combinaisons plus solubles dans l'eau que les stéarates et les margarates. C'est sur cette propriété qu'est fondé le procédé pour séparer l'acide stéarique de l'acide oléique; par des lavages, on peut séparer le bi-stéarate du bi-oléate.

Pour préparer l'oléate neutre de potasse, on prend une partie d'acide et une partie de potasse que l'on dissout dans cinq à six fois leur poids d'eau; la combinaison se forme et se sépare du liquide; on traite ensuite par l'alcool.

L'oléate neutre mis dans l'eau, se présente comme une matière gélatineuse; il ne cristallise pas. En le mettant dans beaucoup d'eau, on n'a pas de précipité sur-le-champ; ce n'est qu'avec le temps qu'il se forme un sur-sel, un bi-oléate, des proportions duquel on n'est pas certain.

La meilleure manière d'obtenir le bi-oléate

SCD Lyon 1

est de prendre 2 atomes d'acide contre 1 de base, et de faire bouillir dans 3 ou 4 parties d'eau.

La saponification d'une matière grasse donne toujours pour résultat les divers acides dont nous venons de parler, combinés avec la base que l'on a employée.

Les sels formés par ces acides avec la baryte, la strontiane, la chaux, et tous les oxides métalliques sont insolubles; ils ne peuvent être dissous que dans l'alcool. On obtient ces sels par double décomposition. Ils ont diverses couleurs : avec l'oxide de cuivre, on a des sels verts qui se dissolvent dans les essences, et qui peuvent être employés pour la peinture.

En versant dans le savon un sel de baryte, de chaux, de strontiane, il se forme un magma qui est un savon à base de baryte, de chaux ou de strontiane. Ce magma a lieu toutes les fois qu'on verse de l'eau de savon dans de l'eau de puits. Toute eau qui donne un semblable précipité a été appelée eau crue, sans doute à cause qu'elle est impropre à la cuisson des légumes. On ne doit

SCD Lyon 1

pas employer dans les arts, et pour le blanchissage, les eaux de puits, parce qu'elles forment des sels insolubles. On peut cependant enlever la matière calcaire qu'elles contiennent par une certaine quantité de savon, et les employer ensuite pour le blanchissage.

Je ne m'arrêterai pas à exposer en détail les manipulations relatives à la fabrication du savon. La saponification en grand consiste à combiner un alcali, la soude surtout, avec le suif, les matières grasses, et plus généralement avec l'huile d'olives qui forme les savons les plus durs. On la mêle avec un peu d'huile d'œillet, afin d'obtenir des savons plus faciles à couper.

On distingue dans le commerce deux espèces de savons : le savon blanc et le savon marbré; voici en quoi consiste leur différence. La soude que l'on emploie n'est pas pure; elle contient de l'alumine et du fer : la combinaison de l'huile avec la soude forme le savon blanc; sa combinaison avec l'alumine et le fer forme un savon noir. Par la cuite, ces deux savons sont mêlés,

SCD Lyon 1

et l'on a une masse grise qui se sépare du liquide, parce qu'on a soin de le saturer de sel marin. La soude en contient; mais si elle n'en fournissait pas assez, on en ajouterait. Le savon est insoluble dans l'eau salée. Quand la cuite est terminée, et que la masse grise est bien formée, on ajoute une certaine quantité d'eau pour donner de la liquidité au savon; alors la masse grise se partage : le savon d'alumine et de fer étant plus lourd, va au fond; le savon de soude surnage. Celui-ci est blanc, l'autre est noir. On obtient du savon blanc si l'on enlève le savon de soude. Si l'on veut avoir du savon marbré, on ajoute moins d'eau quand la cuite est terminée. Le savon noir forme des filamens, de longs fils de matière qui traversent en tous sens le savon blanc. En faisant refroidir cette masse, on a le savon marbré, qui est plus dur que le savon blanc.

Quand on laisse le savon marbré exposé à l'air, la couleur se détruit tout autour, et l'on est étonné de voir un cadre blanc renfermant le savon marbré.

SCD Lyon 1

Sur 100 parties, le savon blanc contient environ

4,6 de potasse.
50,2 d'huile.
45,2 d'eau.

Sur 100 parties, le savon marbré contient

6 de soude.
64 d'huile.
36 d'eau.

Le savon marbré, contenant moins d'eau, est en général préférable au savon blanc.

Si l'on veut savoir combien il y a d'eau dans un savon, on n'a qu'à en prendre 100 grammes et les dissoudre à chaud dans un peu d'eau; on ajoute de l'acide sulfurique qui s'empare de la soude, et la matière grasse surnage. Cette matière, par le refroidissement, se prend en masse; mais elle n'a pas assez de consistance pour être enlevée. On ajoute 100 grammes de cire blanche que l'on fait fondre : ils s'unissent à la matière grasse, et forment une masse que l'on enlève

SCD Lyon 1

complètement. On pèse cette masse; en en retranchant 100 grammes, poids de la cire ajoutée, on a le poids de la matière grasse. On peut obtenir le sulfate de soude, et par conséquent la quantité de soude donnée par le savon. Connaissant le poids de la matière grasse et celui de la soude, on a celui de l'eau en les retranchant de 100 grammes.

J'ai dit que pendant la saponification il se formait un autre produit que les acides gras. Ce produit est la glycérine, matière sucrée qui est toujours à l'état liquide, et qu'on n'a pu parvenir à dessécher, même dans le vide, à l'aide de l'acide sulfurique. Sa densité, à la température de 10°, est de 1,27. Sa couleur est blanche après avoir été traitée par le charbon animal. Elle n'a pas d'odeur. Quand on l'expose à l'action de la chaleur, elle se volatilise, et une portion se décompose en donnant des gaz inflammables. Elle est facilement changée en acide oxalique, par l'acide nitrique. Elle se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

SCD Lyon 1

Selon M. de Chevreul, 100 parties de glycérine contiennent

51,00 d'oxigène.
40,07 de carbone.
8,93 d'hydrogène.

Si l'on sature l'oxigène par l'hydrogène, on voit que sa composition sera

40,07 de carbone.
57,37 d'eau.
2,56 d'hydrogène en excès.

La glycérine est un produit constant dans la saponification des corps gras.

En quoi consiste la saponification? L'air ne joue aucun rôle dans ce phénomène, car il se produit tout aussi bien dans le vide qu'avec le contact de l'air ou de l'oxigène pur. C'est une opération qui se passe entre les élémens des corps que l'on emploie : il y a une nouvelle combinaison des parties constituantes. La seule chose que l'on puisse découvrir, c'est qu'il y a augmentation de poids.

SCD Lyon 1

En employant 100 parties de matière grasse, on a davantage en acide et en glycérine. La graisse, composée d'hydrogène, d'oxigène et de carbone, sous l'influence de l'alcali, se décompose en acide gras, et en donne les 92 ou les 93 centièmes de son poids, et la glycérine forme plus que le complément pour aller à 100 parties. La graisse se transforme en acide gras et en glycérine par la fixation d'une certaine quantité de l'eau qui a servi à l'opération de la saponification, et l'alcali détermine un autre ordre de combinaisons entre les élémens de la graisse.

On peut comprendre autrement ce qui se passe dans la saponification. On peut admettre que le corps gras contenait l'acide tout formé, combiné avec une substance qui n'est pas de la glycérine, et qui n'était composée que de carbone et d'hydrogène, et que cette substance ne demandait que de l'eau pour faire la glycérine.

On peut obtenir les acides gras autrement que par la saponification; il suffit pour cela de distiller les matières grasses.

SCD Lyon 1

En distillant le suif, on a obtenu les acides stéarique, margarique et oléique; mais on a obtenu en même temps un principe odorant d'une grande ténacité et d'une grande fétidité. Aussi la distillation ne peut-elle être employée pour avoir des matières propres à l'éclairage, à cause de l'odeur qu'ont les acides. La formation des acides gras par la distillation est importante sous le rapport chimique, et ne peut être utile aux arts.

On transforme aussi les corps gras en acides par le moyen de l'acide sulfurique. Il suffit de mettre de l'acide sulfurique concentré avec du suif pour obtenir une matière qui contient les acides stéarique, margarique et oléique.

Ainsi voilà trois moyens, les alcalis, la chaleur, l'acide sulfurique, qui rendent acides les corps gras.

Nous allons nous occuper d'une autre division des corps inflammables; nous allons examiner les huiles essentielles, qui comprennent des corps de consistance différente.

SCD Lyon 1

On désigne par le nom d'huiles essentielles des corps liquides, très inflammables, ayant une odeur plus ou moins forte et souvent très agréable, comme celle de citron, de bergamote et de jasmin. La saveur de ces huiles est âcre et brûlante. Elles sont plus légères que l'eau, à part un petit nombre.

Leur volatilité paraît bien grande, à en juger par leur odeur : une goutte de ces huiles se ferait sentir dans cette enceinte, et la place où elle serait tombée ne se distinguerait bientôt plus. Elles bouillent à une température qui n'est pas différente de celle des autres huiles, à 155 ou 160°. Leur vapeur a une grande densité; on peut la porter à cinq fois celle de l'air, et même un peu plus pour la vapeur de la térébenthine. Toutes les huiles essentielles sont peu solubles dans l'eau, mais assez cependant pour que l'eau prenne de l'odeur : c'est ainsi qu'on a l'eau de rose, l'eau de fleurs d'oranger. Elles sont très solubles dans l'alcool, et elles se dissolvent en proportions indéfinies dans l'alcool absolu; elles se

SCD Lyon 1

dissolvent moins à proportion de l'eau qui entre dans l'alcool ; et en versant une assez grande quantité d'eau dans de l'alcool où elles seraient en dissolution, il y a précipité. Elles sont solubles dans l'éther : elles ne sont pas saponifiables, ce qui les distingue des corps gras. On peut les enflammer la plupart par le moyen de l'acide nitrique concentré ; en en versant sur de l'essence, il y a production de chaleur et flamme. On est plus sûr de produire cet effet en ajoutant de l'acide sulfurique concentré à l'acide nitrique ; l'action entre l'acide et l'essence est très énergique : il en résulte une chaleur assez grande pour produire l'inflammation.

Les essences exposées à l'action de l'air s'y altèrent peu à peu en absorbant l'oxigène : elles deviennent plus épaisses, se changent en substance solide, en matière résineuse. L'essence de lavande ayant été laissée à l'air pendant quatre mois d'hiver par M. de Saussure, elle absorba cinquante-deux fois son volume d'oxigène et ne produisit pas d'eau ; seulement elle a donné 2 vo-

SCD Lyon 1

lumes d'acide carbonique. Une essence qui ne contient pas d'oxigène se trouve transformée par le contact de l'air en matière qui en contient; cette essence absorbe donc de l'oxigène.

Nous diviserons les essences en deux parties : en essences qui contiennent de l'oxigène, et en essences qui n'en contiennent pas. La présence ou l'absence de l'oxigène leur donne quelques propriétés qui ne sont pas bien importantes. Les huiles qui ne contiennent pas d'oxigène sont moins solubles dans l'alcool que celles qui en renferment; la solubilité paraît même en rapport avec la quantité d'oxigène : en effet, les résines où il y a beaucoup d'oxigène sont très solubles dans l'alcool. Les huiles essentielles qui prennent de l'oxigène se rapprochent des résines.

Les huiles essentielles dans lesquelles il n'y a pas d'oxigène sont les essences de térébenthine, de citron, de bergamote, l'essence solide de rose. Toutes les autres essences contiennent de l'oxigène en quantité variable.

Je ne parlerai pas de toutes les essences; je cite-

SCD Lyon 1

rai seulement l'essence de térébenthine, que l'on retire d'un liquide visqueux, connu dans le commerce sous le nom de térébenthine. Ce sont des pins et des sapins qui la donnent, en leur faisant des incisions pendant le temps de la végétation. Cette matière visqueuse étant distillée, donne l'essence de térébenthine dont la densité est de 0,868 à 22°. Cette essence bout à 167°; la densité de sa vapeur est 5,013. Elle est composée, sur 100 parties, de

88,348 de carbone,
11,652 d'hydrogène;

ce qui revient à

5 atomes de carbone,
4 atomes d'hydrogène,

ou bien encore à

2 volumes de vapeur de carbone,
4 volumes d'hydrogène carboné.

Cette matière, pour être obtenue à l'état pur, exige quelques précautions. On peut distiller la

SCD Lyon 1

térébenthine, mais par ce moyen, on n'a pas l'essence parfaitement pure : on met l'essence avec de l'eau, et l'on distille en faisant bouillir; l'eau occupe la partie inférieure, l'essence surnage. L'essence n'entre en ébullition qu'à 157°; mais la vapeur d'eau qui se forme à 100° en s'en allant entraîne la vapeur d'essence correspondante à cette température, et l'on a l'avantage de faire la distillation sans aller jusqu'à 157°, et sans crainte, par conséquent, d'altérer la térébenthine, qui adhère au verre de la cornue et pourrait se charbonner.

Ce procédé de distillation est employé par les parfumeurs pour obtenir toutes leurs essences; sans cette précaution, leurs huiles prendraient une odeur empyreumatique.

L'essence de térébenthine a la propriété d'absorber le gaz acide hydrochlorique en quantité considérable; elle en prend plus du $\frac{1}{3}$ de son poids. Pour obtenir cette combinaison, on fait arriver du gaz hydrochlorique dans un flacon qui contient de l'essence. Un grand changement s'opère

SCD Lyon 1

dans l'essence : il y a formation d'une matière solide et liquide. La matière solide a seule été examinée : elle a quelques propriétés du camphre, et c'est pour cette raison qu'on lui a donné le nom de *camphre artificiel*. Elle est plus légère que l'eau, extrêmement inflammable, et exhale alors une vapeur abondante de gaz hydrochlorique, car elle renferme cet acide.

Le camphre artificiel se fond au-dessus de 100°. Quand on le volatilise, il se décompose en partie; mais on peut éviter la décomposition en le distillant avec de l'eau, parce qu'alors la chaleur n'est que de 100°. Il est très soluble dans l'alcool. Quand on verse de l'acide nitrique dessus, l'acide hydrochlorique est mis à nu.

On a analysé le camphre artificiel : il est formé de

3 volumes de vapeurs d'essence,
2 volumes de gaz hydrochlorique.

La plupart des huiles essentielles se combinent aussi avec l'acide hydrochlorique, et elles donnent

SCD Lyon 1

des produits particuliers : l'essence de citron donne aussi un camphre solide ; les autres essences donnent des camphres liquides. C'est une propriété commune à toutes les huiles essentielles que de donner du camphre.

Comme exemple d'essence contenant de l'oxigène, je citerai l'essence de lavande. Les essences oxigénées se distinguent par une grande solubilité dans l'alcool ; celle de lavande est si soluble qu'en mettant de l'eau dans sa dissolution alcoolique, elle ne donne pas de précipité : sa densité est 0,877 à 22°. Elle absorbe de l'acide hydrochlorique, et forme une matière qui ne cristallise pas.

Nous avons une matière qui est tout-à-fait analogue aux huiles essentielles, et qui n'en diffère que parce qu'elle est à l'état solide ; c'est le *camphre*, véritable essence solidifiée. Nous avons un autre exemple d'essence solide dans l'essence de rose, qui est composée d'un liquide et d'un solide.

Le camphre est retiré d'un arbre que l'on

SCD Lyon 1

nomme *laurus camphora;* on en coupe le bois que l'on met dans un alambic avec de l'eau, et l'on distille. En lui faisant éprouver une seconde distillation, on a le camphre des pharmacies.

Le camphre se distingue par une odeur particulière et forte; sa saveur est très âcre : il est toujours à l'état solide. Il cristallise facilement; il pèse presque autant que l'eau : sa densité est de 0,999. Il n'entre en fusion qu'à 175°, et il bout à la température de 204°. Il nous offre l'exemple d'une substance qui présente peu de différence entre le moment de la liquidité et de la volatilisation (l'eau offre 100° de différence); c'est cette faible différence entre le point de la fusion et celui de la volatilité, qui rend l'opération de la purification ou de la sublimation du camphre un peu difficile. On la fait ordinairement en mettant le camphre dans un vase couvert d'un têt; en chauffant, il se volatilise : mais si la vapeur est trop chaude, elle fond le camphre volatilisé, et il retombe dans le vase.

Le camphre se dissout dans l'eau; mais comme il

SCD Lyon 1

est volatil, si l'on plonge à moitié dans l'eau un cylindre de camphre, il présentera un phénomène assez remarquable : c'est que ce cylindre se coupera juste au niveau de l'eau. L'eau qui est à la surface dissout et perd le camphre par la volatilisation ; elle en redissout ce qu'elle en a perdu pour en reperdre encore : par suite de ce double effet, c'est l'eau de la surface qui a le plus d'action dissolvante sur le camphre ; aussi tranche-t-elle le cylindre.

Le camphre est attaqué par divers acides : l'acide sulfurique le dissout, et si l'on chauffe, il donne un résidu noir qui renferme du charbon, et une substance qu'on a nommée *tannin artificiel*, à cause de ses propriétés : ce tannin précipite la colle forte. L'acide nitrique change le camphre en acide camphorique.

D'après M. de Saussure, le camphre est composé de

74,38 de carbone,
10,67 d'hydrogène,
14,61 d'oxigène,
0,34 d'azote.

SCD Lyon 1

Le camphre est une huile essentielle concrète; il peut absorber de l'acide hydrochlorique. Il fait partie de quelques huiles essentielles : M. Proust l'a reconnu dans l'essence de romarin, de marjolaine; l'huile essentielle de rose lui en a donné 0,12; celle de lavande lui en a donné 0,25, ce qui est considérable. Toutes ces essences avaient été extraites des végétaux du royaume de Murcie en Espagne. Avec les essences des végétaux de France, on n'a point obtenu de résultats semblables.

Les huiles essentielles se trouvent dans toutes les parties des végétaux : dans les semences, comme celles de l'anis; dans les écorces, et surtout dans les fleurs qui sont leur siége. Les fleurs ne sont odorantes que par l'exhalaison d'une matière inflammable, qui n'est qu'une huile essentielle.

On extrait les essences en distillant avec de l'eau les semences, les écorces ou les fleurs qui les contiennent; mais il en est qu'il faut préparer autrement, surtout les essences dont l'odeur est

SCD Lyon 1

plus faible ou plus fugace, comme celles de violette, de jasmin, de jonquille, de lis, etc.

On étend sur un drap de laine blanche, imprégné d'huile d'olives ou d'huile d'œillet, les fleurs de violette, de jasmin, etc.; on les recouvre d'un drap semblable sur lequel on met aussi des fleurs, et ainsi de suite. Au bout d'un certain temps, on renouvelle les fleurs. L'huile grasse enlève l'huile essentielle des fleurs, et au moyen de l'alcool, on enlève l'huile essentielle que l'huile grasse avait prise.

A la suite des huiles essentielles, nous mettons le naphte et le pétrole. On trouve dans le département du Puy-de-Dôme, en Italie et dans d'autres lieux, une huile filante, épaisse, qu'on appelle huile de pierre, parce qu'elle se rencontre dans le règne minéral. Cette huile étant soumise à la distillation, donne une huile plus légère, que l'on nomme huile de pétrole. Le charbon de terre distillé donnant la même huile de pétrole, il est probable que c'est là son origine dans le sein de la terre. Cette huile est limpide, fluide;

SCD Lyon 1

elle a une odeur particulière qu'on ne peut définir : elle se distingue des huiles essentielles en ce qu'elle n'a pas d'âcreté. Sa densité est de 0,758 à 28°; elle bout à 85°,5. Elle est plus volatile que l'eau.

L'huile de pétrole brûle très bien, avec une flamme blanche et fumée. A l'air, elle ne paraît pas s'altérer. La densité de sa vapeur est de 2,833. Elle est insoluble dans l'eau; soluble dans l'alcool en toutes proportions. Elle est composée d'hydrogène et de carbone, et sur 100 parties, elle contient

87,22 de carbone,
12,78 d'hydrogène.

Cette substance est employée pour conserver le potassium; indépendamment de cette application, qui est peu de chose, on l'emploie en Angleterre pour dissoudre le caoutchouc. On étend cette dissolution entre deux draps pour les rendre imperméables. Cette industrie, créée en Angleterre, a été importée en France.

SCD Lyon 1

A côté de cette matière nous placerons la *naphtaline*, que l'on obtient en distillant le charbon de terre. Cette matière est soluble dans l'alcool, et forme, avec l'acide nitrique, des acides particuliers.

Nous allons maintenant examiner les *résines*. Ces corps se rapprochent des essences par leur inflammabilité et leur solubilité dans l'alcool. Elles s'en distinguent par leur état solide, et par la propriété qu'ont la plupart de se combiner immédiatement avec les alcalis, de former des sels, et de n'avoir pas besoin pour cette union d'être saponifiées.

C'est dans leur état naturel qu'elles s'unissent aux alcalis; elles ne subissent aucune transformation pour former des savons : elles n'ont pas toutes cette propriété.

Les résines ne présentent aucune forme déterminée. Quelques chimistes ont parlé de leur cristallisation : M. Pelletier a annoncé qu'il avait obtenu des cristaux de baume de copahu conservé depuis trente ans. D'autres chimistes disent

SCD Lyon 1

aussi avoir obtenu des cristaux de résine. Ces faits demandent à être revus, et jusque là, on pourra dire que les résines sont amorphes.

Leur saveur est nulle; quand elles ont de l'odeur et de la saveur, on peut admettre qu'elles contiennent des matières étrangères. Les résines sont fixes, et leur odeur ne pourrait être attribuée qu'à une matière volatile.

Leur densité est variable, et est entre 0,92 et 1,2.

Elles s'électrisent toutes par le frottement, et donnent l'*électricité résineuse*. Elles se fondent à un degré supérieur à l'eau bouillante; elles ne se volatilisent point sans se décomposer : il reste alors du charbon, et elles donnent des gaz inflammables très propres à l'éclairage. Elles brûlent toutes facilement, et donnent une fumée accompagnée d'un charbon léger qu'on nomme noir de fumée. C'est même sur la combustion des résines qu'est fondée la fabrication du noir de fumée, art qui est très simple.

On prend la résine la plus impure que l'on met

SCD Lyon 1

dans des pots de terre placés dans une pièce tapissée de toile. On met le feu à la résine; l'air chaud s'échappe à travers les mailles de la toile, et se renouvelle lentement : il faut donner le moins d'air possible, pour détruire moins de matière charbonneuse. Le noir de fumée s'attache aux toiles et à toutes les parois de la pièce où se fait la combustion.

Les résines sont susceptibles d'être altérées par l'acide sulfurique, qui les convertit en une espèce de tannin. L'acide nitrique les altère davantage, et donne aussi une espèce de tannin.

Les résines ont une grande affinité pour l'alcool.

Quand on les fait bouillir avec du carbonate de potasse et de soude, l'acide carbonique se dégage, et il se forme un savon. L'ammoniaque même a cette propriété.

Leur composition ne s'éloigne pas de celle des huiles essentielles. M. Thénard et moi nous avons trouvé que

SCD Lyon 1

La colophane contient { 75,94 de carbone. / 10,72 d'hydrogène. / 13,34 d'oxigène.

La résine copal contient { 76,81 de carbone. / 12,58 d'hydrogène. / 10,51 d'oxigène.

Je remarque que les résines qui découlent sous la forme liquide des arbres, et qui se dessèchent à l'air, ne doivent pas être considérées comme des matières pures, mais comme des mélanges de matières inflammables. La térébenthine, par exemple, qui est un liquide visqueux, se résout en deux parties étant exposée à l'air : en huile essentielle qui s'évapore, et en matière concrète, qui est la colophane. Si l'on distille la térébenthine, et que la distillation soit incomplète, on n'extraira pas toute l'huile essentielle de la résine; c'est l'état où se trouve le *galipot*, qui contient moins d'huile essentielle que la térébenthine.

Ce que nous disons de la térébenthine s'applique à toutes les substances connues sous le nom

SCD Lyon 1

de *baumes*. Ce sont des substances liquides ou solides qui renferment de l'acide benzoïque. Quand on soumet les baumes à la distillation, ils donnent une huile essentielle odorante, et il reste une matière résineuse qui n'a pas d'odeur ni de saveur.

Les résines sont des composés variables. Dans celles qui sont solides, on doit même croire qu'il y en a qui sont des mélanges de plusieurs résines. En les traitant par l'alcool, on les sépare souvent en deux parties, quelquefois en trois. On ne connaît pas encore à l'état de pureté les produits immédiats des végétaux, connus sous le nom de *résines*.

J'ai parlé de la colophane ; je vous donnerai une idée de ses propriétés. C'est une résine d'un brun jaune, demi-transparente, d'une densité tant soit peu plus forte que celle de l'eau ; cette densité est entre 1,07 et 1,08. Elle se réduit en poudre. Quand on la traite par le naphte, elle ne s'y dissout pas tout entière ; M. de Saussure en a conclu qu'elle contenait deux substances.

SCD Lyon 1

Les résines se comportent comme des acides. Si l'on prend 100 parties de colophane, et 8 ½ parties de potasse à l'alcool, on obtiendra un sel ou un véritable savon, qui se comportera avec les acides comme les savons ordinaires. Cette combinaison donne des précipités par les sels de chaux et les sels métalliques. La colophane rougit un peu la teinture du tournesol.

Dans la combinaison de la colophane et de la potasse, il ne se passe rien de particulier; il n'y a point altération ou transformation de la colophane; par la décomposition du savon, on la retrouve tout entière.

Nous regarderons cette résine comme le type des autres et comme un acide. Nous citerons quelques autres résines.

La résine copal est employée dans les arts. Elle se dissout difficilement dans l'alcool; mais à cause de sa dureté, on la recherche pour faire des vernis.

La résine, ou gomme laque, n'est pas le produit d'un végétal, mais d'un insecte des Indes

SCD Lyon 1

orientales. La femelle dépose ses œufs sur les branches d'un arbre, et y périt après les avoir couverts d'une matière résineuse. Cette résine sert en teinture, et entre dans la composition de la cire à cacheter, qui est formée de 54 parties de gomme laque, 54 parties de térébenthine, 3 parties de cire, 30 parties de vermillon.

Le succin est une matière résineuse dont on se sert pour les vernis. Son origine végétale est aujourd'hui incontestée, bien qu'on le trouve enfoui dans les sables. M. Berzelius a reconnu cinq subtances dans le succin : il y a découvert une huile essentielle, deux résines, une matière insoluble dans l'alcool, et l'acide succinique qui y existe toujours.

En parlant de l'acide succinique, j'ai dit qu'il était produit par la distillation du succin, et qu'il n'existait pas tout formé dans les matières végétales; c'est une erreur : ce fait m'avait échappé; l'acide succinique existe dans le succin. Ce que j'en dis ici servira de rectification.

Je ne m'arrêterai pas long-temps sur les *gommes-*

SCD Lyon 1

résines, nom que l'on donne à des substances très compliquées, qui se dissolvent partie dans l'eau et partie dans l'alcool : on extrait de ces substances une matière qui a tous les caractères de la gomme, et par l'alcool on en sépare une matière qui a tous les caractères de la résine. Par exemple, la gomme gutte contient 20 parties de gomme et 80 parties de résine. Les autres matières qui portent le nom de gommes-résines, ont une composition encore plus compliquée ; elles renferment des huiles volatiles et des sels.

Nous avons maintenant à nous occuper des liquides inflammables, solubles dans l'eau : ils sont très nombreux, et la Chimie fait tous les jours de nouvelles acquisitions dans ce genre. De toutes ces substances, la plus importante est l'alcool : l'esprit pyro-acétique, la glycérine, etc., font partie du groupe que nous nous proposons d'examiner.

On connaît les nombreuses applications de l'alcool. Il est le produit de la fermentation d'une

SCD Lyon 1

matière sucrée mêlée avec le ferment, qui est une matière animale. C'est ainsi que le sucre de raisin donne le vin, dans lequel l'alcool est tout formé : on l'en extrait par la distillation. Quand l'alcool en sort concentré, on lui donne dans le commerce le nom d'*esprit;* quand il en sort plus étendu d'eau, on l'appelle *eau-de-vie.* Dès que sur 100 parties du liquide il y en a 85 d'esprit, on le nomme alcool. Pour avoir l'alcool pur, il faut enlever l'eau avec laquelle il est combiné; mais la distillation est impuissante pour le débarrasser des dernières portions d'eau, parce que l'eau est volatile : il faut la fixer pour obtenir isolément l'esprit-de-vin. On y parvient en distillant l'esprit-de-vin déjà fort avec du chlorure de calcium, qui retient l'eau et laisse échapper l'alcool, ou en mêlant l'esprit-de-vin à la chaux vive; en distillant, l'alcool passe parfaitement pur : on l'appelle alors *alcool absolu.*

Ce liquide a une odeur particulière qui est forte et agréable, que tout le monde connaît.

Sa saveur est chaude et brûlante; sa densité,

SCD Lyon 1

à la température de 15°, est de 0,7947 : il bout à 78°,4. Il est plus volatil que l'eau. Il ne se congèle jamais ; au moins on n'a pas produit de froid assez considérable pour y parvenir. C'est à cause de cette propriété qu'on l'a employé pour faire des thermomètres propres à mesurer les plus grands degrés de froid ; mais sa dilatation est irrégulière, et l'on ne peut pas compter sur les indications de ces thermomètres.

La densité de la vapeur de l'alcool est de 1,613.

Son action comme dissolvant vous est connue.

Les divers acides l'altèrent d'une manière particulière ; nous en parlerons en son lieu. Les alcalis s'y dissolvent, mais ne causent aucune altération.

L'alcool a été analysé plusieurs fois. En dernier résultat, on a trouvé qu'il était formé de

1 volume de gaz hydrogène bi-carburé,
1 volume de vapeur d'eau ;

ou bien encore de

SCD Lyon 1

4 volumes de gaz hydrogène carboné,
4 volumes de vapeur d'eau.

Sa composition exprimée en atomes est de

4 atomes de carbone,
4 atomes d'hydrogène,
2 atomes d'eau;

et il a pour nombre équivalent 5,8062.

L'alcool est susceptible de se mélanger avec l'eau dans diverses proportions, et il a dans le commerce, selon ces mélanges, des valeurs variables. Il est donc important de pouvoir déterminer la quantité d'alcool que contient un esprit ou une eau-de-vie. On peut avoir des tables qui expriment la densité du mélange dans toutes les proportions, et par la densité du liquide que l'on examine, on peut trouver, par la densité correspondante dans la table, la quantité d'alcool qu'il contient; mais on se passe de la table des densités au moyen d'un instrument gradué qui, par son immersion dans le liquide, à une tem-

SCD Lyon 1

pérature constante, fait connaître la quantité d'alcool que l'on cherche. On opère à la température fixe de 15°; sans cela, on commettrait des erreurs qui iraient jusqu'à 0,12.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Action des nitrates de mercure et d'argent sur l'alcool. — Éther sulfurique. — Théorie de sa formation. — Acide sulfovinique. — Huile douce de vin. — Éther hydrochlorique. — Éther hydriodique. — Éther nitrique. — Éther acétique. — Matières colorantes. — Action de la lumière. — De la chaleur. — Du chlore. — Blanchîment. — Désuintage de la laine. — Blanchîment de la soie. — Mordans. — Alunage. — Emploi des rongeurs. — Bois de Campêche. — Hématine. — Garance. — Alizarine. — Carthame. — Cochenille. — Carmine. — Carmin.

Nous avons dit, dans la dernière séance, que l'alcool était formé de 4 atomes de carbone, 4 atomes d'hydrogène, et 2 atomes d'eau; qu'il avait pour nombre équivalent 5,8062; que cette composition revenait à celle-ci : 4 volumes de gaz hydrogène bi-carboné, et 4 volumes de

SCD Lyon 1

vapeur d'eau, ou 1 volume de gaz hydrogène bi-carboné, et 1 volume de vapeur d'eau.

Nous avons dit aussi que l'alcool se mêlait à l'eau en toutes proportions; nous ajoutons que pendant le mélange il y a dégagement de chaleur, et diminution de volume ou pénétration apparente. Quand on examine cette concentration sur différentes proportions du mélange, on voit qu'il y a un point où elle est à son maximum; c'est lorsqu'on mêle 1 atome d'eau avec 1 atome d'alcool, ce qui revient à mêler en poids 20 parties d'alcool contre 80 parties d'eau. On obtient alors la pénétration la plus grande.

Nous allons maintenant examiner quelques composés que l'on obtient en traitant l'alcool par les acides et par les sels.

En traitant l'alcool par le nitrate de mercure et par le nitrate d'argent, on obtient deux sels fulminans, le fulminate de mercure et le fulminate d'argent. Le fulminate de mercure est employé pour les amorces de fusils à percussion. Il entre dans ces sels, comme leur dénomina-

SCD Lyon

tion l'indique, un nouvel acide; mais comme pour le connaître, il faut avoir étudié le cyanogène, nous remettrons à la séance suivante à en parler.

Voyons l'action des acides sur l'alcool, et premièrement l'action de l'acide sulfurique.

En mêlant parties égales de ces deux corps et en chauffant, il se dégage un fluide particulier d'une odeur suave, agréable, et que l'on nomme *éther*. Pardonnez-moi de ne pas entrer dans le détail des manipulations relatives à la préparation de l'éther; on les trouve dans tous les livres. Je suppose que l'on ait obtenu l'éther à l'état de pureté : c'est un liquide dont la densité est de 0,7119 à la température de 24°,8; il entre en ébullition à 35°,7; il est très volatil, et nous avons des jours dans l'été où l'éther se présenterait sous forme de fluide élastique. Il est extrêmement inflammable : il faut avoir grand soin de ne pas entrer avec une bougie enflammée dans les appartemens où il y a de l'éther; sa vapeur pourrait prendre feu, le communiquer au

flacon, et il en résulterait des accidens terribles, des incendies.

L'éther n'est pas très soluble dans l'eau; elle en prend $\frac{1}{10}$ de son volume. Il est soluble dans l'alcool en toutes proportions. L'éther du commerce contient de l'alcool, et comme son odeur est la plus forte, elle domine celle de l'alcool; mais on peut reconnaître qu'il y a mélange par la densité : l'éther est plus léger que l'alcool. On le reconnaît encore en mêlant l'éther à l'eau, qui n'en dissout que le $\frac{1}{10}$ de son volume; si elle en dissout davantage, c'est qu'il y a de l'alcool.

L'éther par sa volatilité produit un grand froid, un froid si grand qu'il peut déterminer la congélation de l'eau. La densité de sa vapeur est 2,586. Le calcul a donné pour cette densité 2,581 : ces nombres diffèrent très peu entre eux.

Je ne parlerai pas des propriétés dissolvantes de l'éther. Il ne dissout en général que les huiles fixes, les corps gras, les huiles volatiles et les résines.

SCD Lyon

L'éther est composé de { 4 volumes de gaz oléfiant,
2 volumes de vapeur d'eau,

ou de { 1 volume d'hydrogène bi-carboné,
$\frac{1}{2}$ volume de vapeur d'eau.

Ainsi il contient moitié moins de vapeur d'eau que l'alcool.

Si l'on veut exprimer sa composition en atomes,

L'éther contient. . . . { 4 atomes d'hydrogène.
4 atomes de vapeur de carbone.
2 atomes de vapeur d'eau.

Cette composition étant bien établie, et c'est l'analyse qui la donne, il nous sera facile de concevoir la théorie de l'éthérification, théorie bien simple maintenant.

L'éther contient la moitié moins d'eau que l'alcool : tout moyen qui enlèvera de l'eau à l'alcool produira de l'éther. Quand on met de l'acide sulfurique concentré avec de l'alcool concentré, on doit admettre que, par suite de l'affinité de l'acide pour l'eau, il s'empare de la moitié de celle que renferme l'alcool, et que de cette manière il produit l'éther. Voilà toute la théorie.

SCD Lyon 1

Mais l'éther n'est pas le seul produit que donne la distillation de parties égales d'alcool et d'acide sulfurique. En même temps que l'acide sulfurique agit sur l'alcool, celui-ci réagit sur l'acide, et de plus l'action de l'acide ne se borne pas à enlever la moitié de l'eau à l'alcool. Il y a formation d'un acide particulier et d'une huile, dégagement d'acide sulfureux, de gaz carbonique, et de gaz hydrogène bi-carboné. Au reste, les résultats sont différens, selon les diverses époques de la distillation. Nous nous occuperons surtout de ce qui se passe pendant la formation de l'éther.

M. Dabit, pharmacien de Nantes, a le premier signalé l'acide nouveau, qui joue un assez grand rôle dans l'opération par laquelle on fait l'éther; mais il ne l'avait pas étudié, et ne l'avait remarqué qu'après la formation de l'éther.

Cependant, si l'on arrête l'opération à une époque quelconque, et si l'on sature le liquide par la chaux, il se forme un sel que l'on sépare par le filtre, et que l'on peut faire cristalliser. Ce sel est formé de l'acide dont il s'agit et de la

SCD Lyon 1

chaux. En examinant cet acide, on trouve qu'il est composé d'acide hyposulfurique combiné à une matière végétale particulière, que l'on a appelée *huile douce du vin*. L'acide a été nommé *acide sulfovinique*.

Ayant du sulfovinate de chaux, on peut avoir du sulfovinate de potasse ou de soude par le moyen de la potasse et de la soude; mais il vaut mieux préparer du sulfovinate de baryte, qui cristallise en prismes quadrangulaires d'un aspect brillant et gras. En décomposant ce sel par l'acide sulfurique, on obtient l'acide sulfovinique. Cet acide se comporte avec les bases comme l'acide hyposulfurique.

Le sulfovinate de baryte contient { 1 atome de baryte. / 1 atome d'acide sulfovinique. / 5 atomes d'eau.

Dès le commencement de l'opération, il se forme de l'acide sulfovinique, quoiqu'on n'aperçoive que de l'éther. Quand tout l'éther est formé, si l'on pousse plus loin l'opération, il se forme de l'acide sulfureux, de l'huile douce de

SCD Lyon 1

vin et des gaz. On ne peut douter que l'acide sulfureux et l'huile douce du vin ne soient dus à la décomposition de l'acide sulfovinique par la chaleur. Ce qui confirme cette opinion, c'est qu'en prenant cet acide isolément, et en le soumettant à l'action de la chaleur, il donne aussi de l'acide sulfureux. Quoi qu'il en soit, on voit que la présence d'une matière végétale transforme ici l'acide hyposulfurique en un autre acide. En général, l'acide hyposulfurique est susceptible de se combiner avec des matières végétales, et de donner des acides particuliers.

L'huile douce du vin a été analysée par MM. Dumas et Boullay; voici sa composition, à côté de laquelle nous mettrons celle de l'alcool et celle de l'éther.

Alcool.	*Éther.*	*Huile douce de vin.*
4 atomes de carbone.	4 atomes de carbone.	4 atomes de carbone.
4 atomes d'hydrogène.	4 atomes d'hydrogène.	3 atomes d'hydrogène.
2 atomes d'eau.	1 atome d'eau.	

Ce tableau montre que dans la préparation de l'éther, l'acide sulfurique ne fait qu'enlever l'eau;

SCD Lyon 1

qu'il enlève la moitié de l'eau de l'alcool pour donner l'éther; qu'il enlève la totalité de l'eau, plus 1 atome d'hydrogène pour donner l'huile douce du vin.

Soit que l'huile douce du vin, par son affinité pour l'acide hyposulfurique, réagisse sur l'acide sulfurique qui a provoqué sa formation, soit par suite d'autres affinités, l'acide sulfurique lui-même est en partie décomposé, et donne de l'acide sulfureux et de l'acide hyposulfurique.

L'acide sulfurique n'est pas le seul qui donne de l'éther : les acides phosphorique, arsenique et fluoborique, traités avec l'alcool, le transforment en ce même produit, et quoiqu'on dise *éther sulfurique*, *phosphorique*, *arsenique* ou *fluoborique*, cela ne désigne pas des substances différentes, cela veut seulement dire qu'on a employé tel ou tel acide pour préparer l'éther, qui est identiquement le même dans tous les cas.

Quant à la formation de l'acide sulfovinique, elle n'est pas liée essentiellement à celle de l'éther; elle est le produit d'une opération particulière.

SCD Lyon 1

Cette huile douce du vin, pendant la distillation, passe avec l'éther qui la dissout. Si l'on traite l'éther par l'eau, par beaucoup d'eau, parce que l'éther n'est pas très soluble, l'huile vient nager à la surface sous la forme d'un liquide jaune; on la recueille au moyen d'un entonnoir. Cette matière a une odeur fort agréable.

Quand on continue la distillation après avoir reçu tout l'éther, l'action de l'acide sulfurique et la réaction des élémens de l'alcool va plus loin; on obtient du gaz carbonique, du gaz hydrogène bi-carboné, de l'acide sulfureux, du charbon, et tout cela dans des quantités variables selon l'époque de la distillation.

Nous allons maintenant examiner des éthers formés par d'autres acides, éthers qui renferment au nombre de leurs élémens un acide, et en même temps de l'hydrogène bi-carboné. Les différentes espèces d'éther peuvent être divisées en trois classes : 1°. les éthers formés par la simple altération de l'alcool; ce sont ceux que nous venons d'examiner; 2°. les éthers formés par un

SCD Lyon 1

hydracide et par le gaz hydrogène bi-carboné; 3°. les éthers formés avec l'éther sulfurique, lui-même combiné avec des acides végétaux, c'est-à-dire du gaz hydrogène bi-carboné, plus de l'eau.

Les éthers de la deuxième classe sont assez nombreux : ils sont formés par les acides hydrochlorique, hydriodique, hydrobromique. Nous ne parlerons que de l'éther hydrochlorique.

Pour l'obtenir, il suffit de mêler dans une cornue parties égales d'alcool et d'acide hydrochlorique concentré, et de chauffer; on reçoit l'éther dans une éprouvette entourée de glace, afin de le rendre liquide.

On l'obtient encore une fois en faisant arriver du gaz hydrochlorique dans de l'alcool concentré.

L'éther hydrochlorique est extrêmement volatil. Il a l'apparence de l'eau; une odeur forte et analogue à celle de l'éther sulfurique, quoique particulière. Il a une densité de 0,874 à 5°. Il est gazeux au-dessus de 11°, température à laquelle

SCD Lyon 1

il entre en ébullition; la saveur en est sensiblement sucrée : la densité de sa vapeur est 2,119. Par le calcul, on trouve pour cette densité 2,229.

Cet éther brûle très vivement, comme l'éther ordinaire; mais il brûle avec une flamme verte, et donne en même temps une grande quantité de gaz hydrochlorique.

Il n'a aucune action sur les réactifs; il n'en a point sur la teinture de tournesol, et paraît parfaitement neutre. La potasse ne lui enlève pas l'acide hydrochlorique.

Si l'on recueille la vapeur que produit sa combustion, elle donne un précipité par le nitrate d'argent, preuve de la présence de l'acide hydrochlorique.

L'analyse directe montre qu'il est composé de 1 volume de gaz hydrogène bi-carboné avec 1 volume de gaz hydrochlorique. La formation de cet éther sera pour nous très simple : c'est de l'alcool, moins l'eau, qui est uni à l'acide hydrochlorique. En enlevant la moitié de l'eau à l'alcool, on a l'éther sulfurique; en enlevant la totalité

SCD Lyon

de l'eau, on a le nouvel éther hydrochlorique.

L'éther hydriodique, que l'on obtient en distillant 2 volumes d'alcool avec 1 volume d'acide hydriodique, a pour densité 1,9206 à la température de 23°,3 : il est, comme on voit, plus pesant que l'eau. Il prend une couleur rosée, due à l'iode ; on le blanchit avec un peu de potasse qui enlève l'iode. L'éther hydriodique ne s'enflamme pas ; il faut le chauffer pour l'enflammer : alors il donne des produits analogues à ceux de l'éther précédent.

Les éthers de la troisième classe, ceux formés par l'éther sulfurique avec des acides végétaux, avaient été examinés il y a 15 à 20 ans par M. Thénard, ainsi que tous les autres éthers, avec les moyens imparfaits d'analyse que l'on pratiquait alors, et il avait assez bien conçu leur formation MM. Dumas et Boulay ont repris l'analyse des éthers de cette troisième classe, ou, pour mieux dire, l'ont refaite, et le résultat de leurs opérations, exécutées avec soin, a conduit à des conclusions différentes. M. Thénard en décompo-

SCD Lyon 1

sant les éthers de la troisième classe, trouvait qu'ils étaient formés d'acide et d'alcool ; MM. Dumas et Boulay ont vu que ces éthers étaient composés d'acide et d'alcool, moins la moitié de son eau ; que par conséquent, ils devaient être considérés comme formés d'acide et d'éther sulfurique. Voici quelques-uns de ces éthers.

L'éther nitrique, que l'on obtient en distillant parties égales d'acide nitrique et d'alcool, est un liquide qui contient de l'éther sulfurique et un acide particulier qui n'est pas l'acide nitrique, mais l'acide hyponitreux.

Tous les autres éthers de cette classe sont formés par des acides végétaux : on a l'éther benzoïque, l'éther acétique, l'éther oxalique, l'éther malique, l'éther citrique. On a aussi un produit analogue avec l'acide tartrique.

Tous les éthers, que l'on présentait comme des combinaisons des acides végétaux avec l'alcool, doivent être considérés aujourd'hui comme des combinaisons des acides végétaux avec l'alcool contenant moins d'eau.

SCD Lyon 1

Pour tous les détails qui concernent ces éthers, je renvoie au Mémoire de MM. Dumas et Boulay, qui est imprimé dans le tome XXXVII des *Annales de Chimie et de Physique*.

Je dirai cependant quelque chose des éthers nitrique, citrique et oxalique.

L'éther nitrique a pour densité 0,886, à la température de 4°. Il entre en ébullition à peu près à 21°; il est extrêmement volatil. La densité de sa vapeur est de 2,627.

On le conçoit formé d'un volume d'éther sulfurique et d'un volume d'acide hyponitreux.

Quelques-uns des éthers végétaux peuvent être faits immédiatement; c'est ainsi que l'on peut former l'éther acétique par la cohobation de l'acide acétique et de l'alcool. C'est au comte de Lauraguais que l'on doit la découverte de cet éther. Les autres éthers ne peuvent être obtenus sans un procédé ingénieux que l'on doit à Scheèle.

Il faut ajouter une certaine quantité d'acide sulfurique concentré, ou d'acide minéral, au mélange de l'alcool et de l'acide végétal.

SCD Lyon 1

D'après l'idée que nous avons donnée des éthers de la troisième classe, on comprendra facilement le rôle que joue l'acide sulfurique : il transforme l'alcool en éther sulfurique en lui enlevant la moitié de son eau, et l'éther sulfurique se combine avec l'acide végétal. Comme l'acide sulfurique n'éprouve ici aucune altération et qu'on le retrouve tout entier, on doit admettre l'explication.

L'acide acétique a été analysé ; voici les résultats que l'on a obtenus :

L'éther acétique contient { 54,65 de carbone. 36,28 d'hydrogène. 9,07 d'oxigène.

On peut traduire ces nombres en atomes ou en volumes.

L'éther acétique contient { 16 vol. de vap. de carbone. 16 vol. d'hydrogène. 4 vol. de gaz oxigène.

L'éther acétique contient { 4 atomes de carbone. 3 atomes d'hydrogène. 3 atomes d'oxigène.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Jaune de gaude. — Indigo. — Cuves d'indigo. — Indigo désoxigéné. — Sulfate d'indigo. — Bleu de Saxe. — Bleu de cyanure de fer. — Tournesol. — Noir. — Matières végétales contenant de l'azote. — Gluten. — La bonté des farines dépend de sa quantité. — Légumine. — Albumine. — Ferment. — Fermentation alcoolique. — Le moût de raisin ne peut fermenter sans oxigène. — Conservation du moût par ébullition dans des vases fermés. — *Idem*, des matières animales ou végétales, par le procédé de M. Appert. — Germination. — L'oxigène et l'eau sont indispensables. — Le chlore peut faire germer les graines. — Décomposition de l'acide carbonique pour les parties vertes des plantes. — Chimie animale. — Action de la chaleur sur les substances animales. — Action de l'eau. — Formation du nitre. — Action de l'acide nitrique. — Amer de Welther. — Acide carbozotique. — Carbozotates. — Action des alcalis. — Cyanogène. — Acide hydrocyanique. — Enorme action qu'il exerce sur les animaux. — Son analyse.

Nous allons continuer l'examen des matières colorantes; nous nous occuperons particulièrement de l'indigo.

SCD Lyon 1

Auparavant, nous remarquerons que l'on fait les jaunes avec la gaude, plante qui croît spontanément en France. La matière colorante de cette plante est très soluble dans l'eau; elle se fixe sur les étoffes alunées, et donne des jaunes solides. On n'en sait pas davantage sur cette substance.

On connaît sous le nom d'*indigo* une matière d'un bleu particulier, qui est fournie par l'*anil*, plante qui croît en Amérique, et par l'*isatis tinctoria* qui croît en France. Dans le commerce, cette substance est mêlée à $\frac{6}{10}$ de matières étrangères; nous la supposerons obtenue pure, ce qui est facile en la sublimant dans un creuset de platine ou d'argent bien fermé, ou en la traitant par l'eau, par l'alcool et par l'acide hydrochlorique. Dans son état de pureté, l'indigo se présente en aiguilles prismatiques d'une belle couleur pourpre cuivrée. Plus les indigos du commerce sont purs, et plus leur couleur est cuivrée. Il est sans saveur; il a une odeur légère à froid; elle devient insupportable à chaud. Il se volatilise à 30° ou 35°; sa vapeur est pourpre et semblable à celle de l'iode.

SCD Lyon 1

Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, dans tous les dissolvans que nous employons, si ce n'est dans l'acide sulfurique concentré : l'acide sulfurique faible ne le dissout pas.

Quand on le distille, il se décompose en donnant les mêmes produits que les matières animales : il renferme de l'azote au nombre de ses élémens. En le chauffant sur des plaques métalliques, et en recueillant sa vapeur, on l'obtient très pur.

Il faut considérer l'indigo comme une substance oxidée que l'on peut désoxigéner : il est dans un état analogue au peroxide de fer, et dans cet état d'oxigénation il est insoluble; mais si on lui enlève l'oxigène, il se dissout dans les alcalis : les hydrosulfates, le protoxide d'étain; l'hydrogène au moment où il se dégage, lui enlève l'oxigène; cependant, ces matières seules n'opéreraient pas la réduction de l'indigo. En mêlant l'indigo pulvérisé avec le protoxide de fer et un alcali, il perd sa couleur et se dissout.

SCD Lyon 1

L'indigo offre deux états différens, selon la quantité d'oxigène qu'il contient : l'indigo bleu doit être considéré comme contenant un excès d'oxigène. On peut lui enlever cet oxigène et le dissoudre dans un alcali : le moyen suivant est celui qui est mis ordinairement en pratique, parce que les substances qu'on emploie ont peu de valeur.

On prend 2 parties de sulfate de fer, 2 parties de chaux, 1 partie d'indigo pulvérisé, et 150 parties d'eau.

La chaux décompose le sulfate de fer; le protoxide de fer désoxide l'indigo, lequel se dissout dans l'excès de chaux, et l'on a une dissolution transparente, pourvu qu'elle ne soit pas exposée au contact de l'air. Cette dissolution a une couleur jaune-brun, mais l'affinité de l'indigo pour l'oxigène est telle, qu'en transvasant la dissolution elle prend une couleur bleue.

Quand on a une dissolution d'indigo, en l'exposant à l'air celui qui est à la surface s'oxigène et se précipite; on peut, en battant la dissolution,

SCD Lyon 1

mettre tout l'indigo en contact avec l'oxigène et le précipiter, et par ce moyen l'obtenir pur.

L'indigo désoxigéné agit comme un véritable acide : il se dissout dans les alcalis, et on le précipite par les acides. En prenant une dissolution d'indigo, en y versant un acide, on a un précipité blanc qui a une apparence cristalline. Si l'on opère à l'abri du contact de l'air, si on lave le précipité avec de l'eau bien bouillie pour qu'elle ne contienne plus d'air, et si l'on fait sécher dans le vide, on obtient une matière blanche dans laquelle il y a un peu d'indigo régénéré.

C'est cet indigo blanc qui a la propriété de se dissoudre dans les alcalis; mais il les sature à différentes proportions. Quand l'alcali n'est pas en excès, la combinaison est soluble dans l'eau; quand on met un excès de chaux, la combinaison n'est plus soluble dans l'eau; il se forme un précipité. Il faut donc se garder de mettre trop de chaux dans les cuves d'indigo, puisqu'elle ferait perdre de la matière colorante.

La potasse, la soude, la baryte, la strontiane

SCD Lyon 1

se combinent avec l'indigo, et forment des dissolutions. Ces sels ont été étudiés.

L'indigo blanc a la propriété de se dissoudre dans l'alcool et dans l'éther; mais il est toujours insoluble dans l'eau.

Je citerai encore une autre manière de désoxigéner l'indigo. On prend 8 parties d'indigo en poudre, 8 parties d'orpiment, 6 parties de potasse et 100 parties d'eau. L'orpiment désoxide l'indigo; il se forme de l'acide arsenieux qui se combine avec une partie de la potasse, et l'indigo se dissout dans l'autre partie de potasse.

Nous disons que l'indigo blanc a perdu son oxigène; nous pourrions dire aussi qu'il a pris de l'hydrogène, mais nous emploierons toujours l'expression de désoxigénation.

Lorsqu'on veut appliquer l'indigo sur les tissus, il faut toujours commencer par le réduire. On le dissout dans la chaux en le désoxigénant par le sulfate de protoxide de fer; alors l'opération de teindre est simple : il ne faut pas donner de mordant à l'étoffe, il suffit de la plonger

SCD Lyon 1

dans la dissolution d'indigo, que l'on appelle *la cuve d'indigo*. Le tissu s'imprègne du liquide, et sort de la cuve sans être coloré en bleu. Il est jaunâtre, il passe au vert et ensuite au bleu; ce qui annonce dans l'indigo divers états d'oxidation qui n'ont pas été examinés.

Quand la teinte est jugée suffisante, on dégorge le tissu; c'est-à-dire que l'on enlève par les lavages les parties d'indigo qui se sont régénérées avant de se combiner avec l'étoffe.

Nous avons dit qu'on ne pouvait dissoudre l'indigo que dans l'acide sulfurique. Pour opérer cette dissolution, on met l'indigo dans 8 à 9 parties d'acide sulfurique concentré, ou seulement dans 6 parties d'acide fumant, à peu près anhydre; on fait chauffer au bain-marie; peu à peu l'indigo se combine avec l'acide sulfurique et forme un liquide extrêmement épais. Cette combinaison peut se dissoudre dans une très grande quantité d'eau, et la colorer en bleu foncé.

La dissolution de l'indigo dans l'acide sulfurique est plus compliquée que je ne viens de le

SCD Lyon 1

dire ; ce n'est pas seulement une dissolution ; il s'y produit plusieurs changemens dont le détail nous mènerait trop loin. M. Berzélius a donné ce détail ; il est imprimé dans le volume XXXVI des *Annales de Chimie et de Physique*. Nous dirons cependant qu'il y a une portion de l'indigo qui se dissout réellement dans l'acide sulfurique ; qu'il y a une portion de l'acide sulfurique qui se trouve désoxigénée, qui passe à l'état d'acide hyposulfurique, et qui tient aussi de l'indigo en dissolution, et qu'enfin il se produit une matière qui est ce que l'on appelle *pourpre d'indigo*. Ce pourpre d'indigo est en quantité d'autant plus faible que l'on a employé plus d'acide sulfurique ; mais il se produit constamment si l'on prend 7 à 8 parties d'acide.

Les dissolutions d'indigo dans l'acide sulfurique sont employées dans les arts ; elles servent à teindre la soie en un très beau bleu, que l'on connaît sous le nom de *bleu de Saxe*. Mais ce bleu n'est ni aussi intense ni aussi solide que l'autre : l'indigo, dans cet état de dissolution,

SCD Lyon 1

est comme désagrégé; il est plus susceptible de se décomposer à l'action de la lumière et de l'air; ce bleu ne peut servir que pour teindre les étoffes de soie, parce qu'on les expose moins aux diverses actions de l'air que les autres.

On fait encore un beau bleu avec le prussiate de fer que l'on obtient en décomposant le sulfate de fer par le prussiate de potasse; c'est une couleur qui est appliquée sur la soie, et qui est solide. Les parapluies sont teints par ce moyen, qui est dû à M. Souchon. On prend la soie, on l'imprègne de sulfate de fer au maximum; elle s'y teint en jaune; on lave bien, puis on la plonge dans une dissolution de cyanoferrure de potassium; peu à peu elle s'y colore en une très belle teinte bleue, à laquelle on donne beaucoup d'éclat en la passant à l'eau de savon et en la lavant.

Cette teinture s'applique aussi sur les tissus de laine; les draps de qualité moyenne ont l'aspect de draps teints à l'indigo. C'est une découverte importante pour les arts.

Il est bon que je dise un mot sur le bleu de

tournesol qui, jusqu'à présent, ne s'est préparé qu'en Hollande. Cette substance est d'un très grand usage dans le Nord pour passer au bleu les tissus blanchis; vous savez combien on s'en sert dans les laboratoires.

Le tournesol se prépare avec des lichens qui croissent sur les montagnes d'Auvergne, du Cap-Vert et des îles Canaries. Ces lichens sont grisâtres; ils ne paraissent pas renfermer une matière colorante, et cependant préparés convenablement, on en retire l'orseille et le tournesol. On les fait fermenter avec de la potasse et de l'urine dans de grandes cuves; il se développe une couleur rouge et l'on a l'orseille : si l'on force en potasse, on a la couleur bleue. Ces phénomènes n'ont pas été étudiés. Lorsque la matière a donné la couleur bleue, on la mêle avec de la craie qui a moins de prix, et c'est ce mélange qui est livré au commerce. Dans le Nord, le bleu de tournesol remplace l'indigo pour passer le linge au bleu.

Nous terminerons cet exposé succinct sur les

SCD Lyon 1

matières colorantes et les teintures par quelques mots sur la couleur noire, que l'on obtient avec les dissolutions de fer et les astringens, tels que la noix de galle, le sumac, l'écorce de chêne, etc.

Si l'on verse dans une dissolution de fer au minimum une dissolution de tannin, d'acide gallique, il n'y a pas de précipité noir de produit; mais quand l'oxide est au maximum, on obtient la couleur noire.

Toutes les matières astringentes ne donnent pas du noir avec l'oxide de fer. Le tan, la noix de galle font du noir; la matière astringente du cachou n'en fait pas.

Pour teindre les tissus en noir, on les imprègne d'acétate de fer. Il faut préférer ce sel au sulfate de fer, parce que l'acide sulfurique tient trop au fer. L'acétate de fer teint l'étoffe en jaune; on la plonge alors dans une dissolution de tan. On peut, si l'on veut, imprégner d'abord l'étoffe de dissolution astringente, et plonger ensuite dans une dissolution de fer.

Pour avoir un noir plus intense, on commence

SCD Lyon 1

par passer l'étoffe à la cuve d'indigo ; on lui donne ce que l'on appelle un *pied de bleu*.

On fait aussi avec la dissolution de Campêche, un peu de sulfate de fer et de vert-de-gris, un noir très beau, mais qui n'a pas la solidité de l'autre. C'est le noir des chapeliers : il rougit par les acides.

On obtient l'encre en faisant bouillir ensemble 200 parties d'eau, 15 parties de noix de galle, 10 parties de sulfate de fer, et 20 parties de gomme du Sénégal. L'encre est d'abord peu noire ; mais au bout de quelque temps, elle devient d'un très beau noir en absorbant de l'oxigène.

Nous allons maintenant examiner la dernière classe des substances végétales, c'est-à-dire les substances qui contiennent de l'azote, et qui pour cela ont les caractères des matières animales. Les corps compris dans cette classe sont peu nombreux ; on en distingue trois : le *gluten*, l'*albumine* et le *ferment*.

Beccaria, chimiste italien, a découvert le glu-

SCD Lyon 1

ten en malaxant sous un filet d'eau de la pâte de farine de froment; l'eau entraîne l'amidon, et il reste une substance visqueuse et élastique : c'est le gluten. Indépendamment de sa viscosité, de son élasticité et de son insolubilité, cette substance est caractérisée par sa nature chimique; elle donne les mêmes produits que les matières animales. En la distillant, elle fournit autant d'azote que la chair musculaire. Traitée par les réactifs, elle ne se comporte pas comme les autres principes immédiats des végétaux.

L'alcool la sépare en deux parties : il en dissout une, et il en reste une autre, à laquelle on avait donné des noms particuliers qui n'ont pas été adoptés. La matière que l'alcool ne dissout pas a les propriétés de l'albumine; celle qui s'y dissout se présente avec les propriétés du gluten, c'est-à-dire avec la viscosité, l'élasticité. Dans toutes les graines, il y a une matière albumineuse qui se coagule par une chaleur de 72°. Dans le froment, il y a de l'amidon, de l'albumine et du gluten. Cette dernière substance, qui se rap-

SCD Lyon 1

proche des matières animales parce qu'elle donne de l'azote, en diffère cependant parce qu'elle est soluble dans l'alcool. Ainsi, ce que l'on nommait autrefois la matière glutineuse, le gluten proprement dit, est formé de deux parties, dont l'une conservera le nom de gluten, et dont l'autre portera le nom d'albumine, puisqu'elle se coagule.

Le gluten se dissout dans les acides, et surtout dans les acides végétaux.

Le gluten, dissous dans l'acide acétique, se sépare en deux parties : de sorte qu'on ne pourrait dire qu'il n'est pas lui-même un composé d'autres matières. L'analyse végétale, comme on voit, présente de grandes difficultés, qui tiennent toutes à la séparation des substances qui ne cristallisent pas.

Le gluten se trouve dans toutes les céréales, et particulièrement dans le froment; il est la partie essentielle à la nutrition. L'amidon est bien moins nutritif que la viande, et seul ne pourrait servir long-temps de nourriture; mais le pain renfermant de l'amidon, plus du gluten,

SCD Lyon 1

est d'autant plus nourrissant qu'il contient plus de matière glutineuse.

Si l'on soumet à l'analyse les différentes céréales, l'orge, le seigle, les pois; si on les traite par l'eau en malaxant leur pâte, il ne reste rien dans les mains : c'est que le gluten est là dans un état particulier, dans un état différent. Mais si on les traite par l'alcool, on sépare une matière amilacée qui a beaucoup de rapport avec le gluten. Ainsi nous devons y admettre un gluten, qui, il est vrai, n'a pas toutes les propriétés de l'autre.

La quantité de gluten que contiennent les farines paraît déterminer leur qualité. Le blé qui croît dans les pays chauds est plus riche en matière glutineuse : les blés d'Odessa en contiennent davantage que les blés du midi de la France, et ceux-ci davantage que les blés du nord. Les meilleurs blés donnent en gluten 20 à 25 pour 100 du poids de la farine.

Les farines des autres graines fournissent des substances différentes du gluten et différentes

SCD Lyon 1

entre elles, et qui, pour cela, ont reçu divers noms. Les pois écrasés, lavés sur un tamis, laissent passer un liquide qui dépose une substance que M. Braconnot a nommée *légumine*, et qui est une variété de l'amidon. Les combinaisons de cette substance sont insolubles; voilà pourquoi l'eau des puits, qui contient des sels de chaux, empêche les graines de cuire : ces sels forment avec les graines des précipités de matière dure. Cette observation est intéressante, en ce qu'elle explique un fait de nos ménages.

L'albumine étant une matière animale, je ne ferai que la nommer ici. Elle est cependant répandue dans le règne végétal; on la trouve dans la plupart des sucs végétaux, dans les graines. Elle est tout-à-fait semblable au blanc des œufs. Cette matière est caractérisée par la coagulation en élevant la température. Si l'on râpe des pommes de terre, si l'on en exprime le suc avec une certaine quantité d'eau, et si on le soumet à l'action de la chaleur, il se forme des grumeaux qui ne sont que de l'albumine. Il suffit d'écraser les

SCD Lyon 1

amandes, d'en faire une émulsion, pour obtenir une masse par l'action de la chaleur. La châtaigne étant cuite prend de la dureté, parce que l'albumine qu'elle contient s'endurcit. L'albumine est utile à la nutrition.

Quelquefois la coagulation n'a pas lieu; c'est quand il y a trop d'eau : alors il faut évaporer le liquide à une douce chaleur, à 50° au plus. Ensuite si l'on porte à l'ébullition, la coagulation s'opère.

Le nom de *ferment* désigne bien vaguement une substance qui a la propriété de faire naître la fermentation vineuse ou alcoolique, et dont les caractères varient suivant les végétaux d'où on le tire. Si l'on prend le ferment du brasseur, la levûre de bière, on a une espèce de fécule qui se réduit en poudre comme de l'amidon, et qui donne les mêmes produits que les matières animales. Si l'on prend un fruit, comme des groseilles, en les écrasant, il s'en séparera une matière visqueuse qui est encore le ferment : ainsi voilà un aspect différent. Généralement le ferment n'est

SCD Lyon 1

pas susceptible de cristalliser, et il est toujours reconnaissable en ce qu'il donne de l'ammoniaque étant distillé. Abandonné à lui-même, il entre en putréfaction comme les matières animales. Mais comme toute matière, soit végétale, soit animale, étant desséché, il peut se conserver indéfiniment; et si on le mouille, si on le délaie, il reproduit la fermentation, quelque long-temps qu'il ait été conservé. Pour le dessécher, il faut employer une chaleur douce.

Si l'on fait bouillir le ferment avec une matière sucrée, il n'y aura pas de fermentation pendant plusieurs jours; tandis qu'à froid la fermentation a lieu presque aussitôt qu'on a mis le ferment. On a remarqué que toute matière animale pouvait produire la fermentation; qu'en se décomposant, elle passait par un état intermédiaire impossible à apprécier.

La fermentation présente des particularités très curieuses dont nous allons nous occuper rapidement.

Il suffit de prendre 5 parties de sucre, 20 par-

SCD Lyon 1

ties d'eau et 1 partie de levûre de bière, de délayer le tout dans un flacon, et de livrer le mélange à lui-même à une température de 15 à 20°, ou mieux de 25°, pour qu'il y ait réaction très vive entre le ferment et la matière sucrée. Des bulles s'élèvent de divers points; il y a effervescence semblable à celle qu'offrent les carbonates dont on dégage l'acide carbonique. La fermentation peut durer assez long-temps : cinq ou six jours, quelquefois un mois, selon la température. Si la température est de 25 à 30°, elle sera prompte; si la température est plus basse, elle sera très lente. Ce que nous disons de ce mélange est exactement ce qui se passe dans les cuves où l'on prépare le vin.

Le suc du raisin renferme du sucre et du ferment; et la fermentation s'établit dès que le raisin est écrasé, quand la température est convenable. Elle n'a pas lieu si la température est basse : le mieux serait de porter le raisin à la cuve quand le soleil a donné dessus. Lorsque la température est très froide, on chauffe le *moût*, qui, sans cela,

passerait à la fermentation putride. Dans la fermentation vineuse, il y a dégagement d'acide carbonique en quantité considérable et production de chaleur. Commencée à 15°, elle va jusqu'à 36 ou 40°, et elle devient de plus en plus tumultueuse.

Nous supposons que le phénomène se passe avec le contact de l'air; mais l'air ne joue aucun rôle dans la fermentation : elle a lieu dans le vide, dans le gaz carbonique, comme dans l'air ou le gaz oxigène. Quand les cuves sont exposées à l'air, il se forme, il est vrai, à leur surface, une croûte acescente, et il pourrait y avoir quelque avantage à couvrir la cuve; mais il n'est pas si grand qu'on l'a prétendu : il y a eu beaucoup d'erreurs dites à cet égard-là. L'acide carbonique se dégage en si grande quantité, qu'il forme une atmosphère à la cuve et empêche le contact de l'air. S'il y avait des courans d'air dans le cellier, comme ils pourraient entraîner le gaz carbonique, il y aurait possibilité du contact de l'air : là, il faudrait couvrir la cuve pour empêcher la fermentation acide.

SCD Lyon 1

La fermentation acide ne pouvant avoir lieu qu'après la fermentation vineuse, il est toujours facile de connaître le moment où il est bon de décuver. Aujourd'hui, on a un moyen très précis pour cela : on distille le liquide dans un petit alambic deux ou trois fois par jour ; on constate par ce moyen les variations dans la quantité d'alcool formé. Tant que la fermentation fait des progrès, l'alcool augmente ; quand elle est terminée, le produit est constant, tout devient stationnaire : il est inutile d'aller plus loin, et l'on peut décuver.

On a encore un moyen de reconnaître si la fermentation est terminée, par la densité du liquide. Dans le commencement, le moût est très dense ; il marque quelquefois 125 à l'aréomètre de Beaumé, à la température de 15° : quand la fermentation est à son terme, quand le vin est fait, le liquide est plus léger que l'eau. Tout le monde sait qu'en versant du vin avec précaution sur de l'eau, il surnage.

Les vins des différens pays, et les vins du même

SCD Lyon 1

pays de différentes années, contiennent des quantités variables d'alcool. Il n'y a de moyen rigoureux de savoir la quantité d'alcool contenu dans le vin que la distillation. On a fait des recherches à cet égard ; je citerai quelques résultats.

Les vins ordinaires de Bourgogne contiennent 10 à 11 pour 100 d'alcool absolu, ou, en doublant, 20 à 22 parties d'eau-de-vie.

Le vin de Paris contient 8 à 9 parties d'alcool; Malaga, 15; Mâcon, 10; le vin du Midi, 13; de Grave, 11; Saint-George, 15; le vin de la Vendée, 9; le vin de Grenache, le plus fort des vins de France, 16 à 17. Il y a cependant des vins beaucoup plus forts : celui de Marsala contient 24 parties d'alcool ou 48 d'eau-de-vie; c'est moitié eau et moitié eau-de-vie. Les vins du midi de la France étant distillés, donnent un quart d'eau-de-vie.

Plus les vins contiennent d'alcool, et plus ils supportent le transport. Les vins de Bordeaux que l'on exporte doivent contenir beaucoup de spiritueux; aussi ceux que l'on boit à l'étranger

SCD Lyon 1

sont mélangés avec le vin de l'Hermitage, avec les vins d'Espagne. Pour supporter de longs voyages, il faut qu'ils aient au moins 13 parties d'alcool : on leur ajoute quelquefois de l'eau-de-vie.

Les bières, les cidres sont très faibles en alcool; la bière n'en contient que 5 parties. Sa propriété enivrante dépend moins de l'alcool que de l'acide carbonique. On a remarqué que l'acide carbonique enivrait.

Les cidres donnent 5 à 6 d'alcool; il y en a qui vont jusqu'à 9.

Le raisin non écrasé ne fermente pas, et cependant, il contient tout ce qu'il faut pour la fermentation. Voici comment on peut concevoir ce fait : c'est que le ferment et le suc du raisin sont séparés dans des cellules particulières ; c'est ensuite que le raisin est couvert par une pellicule qui ne laisse pas pénétrer l'air. Si l'air n'est pas utile pendant la fermentation, il est cependant indispensable que le suc du raisin ait eu le contact de l'air pour qu'elle s'établisse. Prenez une cloche, remplissez-la de mercure, et faites-y

SCD Lyon 1

passer du gaz hydrogène, puis prenez une grappe de raisin bien fraîche; introduisez-la sous la cloche, et écrasez-la: vous aurez du moût qui aura été privé du contact de l'air. Eh bien! ce moût ne fermentera pas, ou ne fermentera qu'au bout d'un mois, six semaines; tandis que s'il eût eu le contact de l'air, il aurait fermenté tout de suite, à une température de 15 à 20°. Introduisez une bulle d'air sous la cloche, ou une bulle d'oxigène, grosse seulement comme la tête d'une épingle, et la fermentation va partir. Ainsi, pour commencer la fermentation, il faut le contact de l'air; mais une fois commencée, l'air n'est plus nécessaire.

Lorsque le moût a été mis en état de fermentation, ou lorsqu'il a commencé à fermenter, si on le fait bouillir dans des bouteilles bien bouchées, il ne fermentera plus; il se conservera pendant deux ans au moins dans cet état. Si, à une époque quelconque, vous débouchez la bouteille, et la transversez dans une autre en bouchant aussitôt, il y aura fermentation, et vous

SCD Lyon 1

obtiendrez du vin mousseux ; mais si vous faites de nouveau bouillir le vin transvasé, vous arrêterez la fermentation, et vous la rétablirez aussi en transvasant, et ainsi de suite à volonté. On voit que le simple contact de l'air excite à l'instant la fermentation.

Si vous prenez du moût très clair, en le faisant bouillir dans un vase bien bouché, il donne un petit dépôt et ne fermente plus : si vous le transvasez et le faites bouillir, il y a encore un dépôt, et ainsi, à chaque ébullition, il y a coagulation. Ces dépôts sont des phénomènes encore mystérieux : je les cite pour exciter les recherches dont ils doivent être l'objet pour parvenir à les connaître.

L'ébullition du moût dans des bouteilles bouchées arrête la fermentation et est un moyen de le conserver. Non-seulement l'ébullition produit cet effet sur le moût, mais elle est peut-être employée pour la conservation de toute matière végétale ou animale : M. Appert l'a appliquée à toutes sortes d'alimens. Il met les substances vé-

SCD Lyon 1

gétales ou animales dans des vases hermétiquement fermés, et il fait bouillir. On conserve de cette manière le lait, le poisson, les fruits, la viande, et toutes les matières les plus fermentescibles. Aujourd'hui, il y a un art très important fondé sur ce procédé, et qui est mis en pratique pour la conservation des viandes pour la marine.

Nous terminerons l'étude de la Chimie végétale par l'examen de deux faits chimiques qui se passent dans la végétation. Je les exposerai sans rien dire de l'organisation et de la physiologie végétale.

Les graines desséchées peuvent se conserver long-temps; elles peuvent ensuite se développer, et pour cela deux circonstances sont nécessaires: l'eau et l'oxigène.

Si vous leur donnez de l'eau sans oxigène, elles se gonfleront, elles pourriront et ne germeront pas.

L'oxigène seul est également insuffisant; ainsi deux agens sont nécessaires pour faire lever les grains; chacun séparément ne produit pas la

SCD Lyon 1

germination : leur concours est indispensable.

Si l'on met les graines dans une légère couche d'eau, de manière que l'air puisse avoir accès sur leur partie supérieure, on verra le germe se développer, et l'on s'apercevra que l'oxigène de l'air est absorbé, et qu'il est remplacé par un volume égal d'acide carbonique. L'oxigène est donc destiné à enlever une portion du carbone.

On peut cependant obtenir la germination par le moyen du chlore, ainsi que l'a fait voir M. de Humboldt, et même il est parvenu à faire germer plus promptement qu'avec l'air. Il a imprégné les graines d'une dissolution faible de chlore, c'est-à-dire qu'il a mis les graines dans de l'eau contenant peu de chlore. Voici ce qui arrive : le chlore a une grande affinité pour l'hydrogène ; il décompose l'eau, décomposition qui est favorisée par l'affinité du carbone de la graine pour l'oxigène de l'eau, et il se forme de l'acide hydrochlorique et de l'acide carbonique.

L'autre phénomène dont je veux parler est l'action que les parties vertes des végétaux exer-

SCD Lyon 1

cent sur l'acide carbonique ; c'est à Priestley que l'on doit la découverte de cette action. Il méditait sur les phénomènes généraux de la nature : il voyait l'oxigène de l'air absorbé par la combustion, la respiration ; il ne voyait rien qui pût remplacer ces pertes. Cependant, ce qui frappe dans la nature et qu'on aime à y voir, c'est son aspect de stabilité, ce sont ses pertes qui se font d'un côté et qui se réparent de l'autre : il en conclut que l'absorption de l'oxigène, par suite de plusieurs phénomènes, devait être compensée par d'autres. Guidé par cette considération, il chercha et il reconnut que les plantes rendaient à l'air ce qui lui avait été enlevé ; qu'elles avaient la propriété d'améliorer l'air ; mais comme il n'alla pas plus loin, comme il ne soumit pas le phénomène à l'analyse chimique, c'est à Sennebier qu'on est redevable d'avoir démontré que les plantes décomposent l'acide carbonique, s'emparent du carbone et rendent l'oxigène à l'atmosphère. Tel est en effet le moyen suffisant pour restituer l'oxigène que la combustion et

SCD Lyon 1

la respiration ont transformé en acide carbonique.

Si vous mettez des plantes sous une cloche remplie d'acide carbonique, vous trouverez qu'au lieu d'acide carbonique, il y aura de l'oxigène. Pour faire cette expérience, il faut prendre l'extrémité d'une branche avec ses feuilles, et la mettre au soleil sous l'eau imprégnée d'acide carbonique : il se fera une petite effervescence qui donnera de l'oxigène pur.

Tout végétal croît par le carbone qu'il tire de l'acide carbonique : c'est là ce qui explique comment de très beaux arbres se trouvent plantés sur des montagnes ou des rochers stériles. Il suffit à la prospérité de la végétation qu'un sol aride procure une humidité convenable.

Réfléchissez sur certains faits d'agriculture, et vous comprendrez quelle immense décomposition d'acide carbonique est opérée par la végétation ! Sur un vaste terrain vous semez une forêt, et au bout d'un certain nombre d'années il est couvert d'arbres magnifiques : est-ce le

SCD Lyon 1

terrain qui a fourni tout le carbone de ces arbres? Non, sans doute.

Si vous en doutez, voyez les landes de Bordeaux. Ce sol ne contenait certainement pas de carbone; il n'est formé que par le sable; eh bien, on est parvenu à y faire croître des forêts de pins et de sapins, qui donnent à la marine la résine dont elle a besoin, et des bois considérables pour toutes les constructions. Représentez-vous ces forêts et tout le charbon qu'elles contiennent, et vous verrez qu'il n'a pas été fourni par le sable, mais par l'acide carbonique qui est dans l'air : les arbres l'ont décomposé, et ont rendu l'oxigène à l'atmosphère, après s'être approprié le carbone.

Cependant, tout cela ne veut pas dire qu'on peut se passer d'engrais; nous soutenons, au contraire, qu'ils sont indispensables dans toute bonne culture. Mais nous n'irons pas plus loin sur cet objet, et nous terminerons là l'étude de la Chimie végétale, pour nous occuper de la Chimie animale.

On donne le nom de Chimie animale à cette

SCD Lyon 1

partie de la science qui traite des divers produits fournis par les animaux.

Au nombre de ces produits, il en est qui donnent de l'azote et d'autres qui n'en donnent pas. Les graisses, les suifs ne contiennent pas d'azote, et rentrent dans la classe des substances végétales.

Parmi les produits animaux, nous ferons plusieurs distinctions. Cependant nous n'aurons pas, comme dans la Chimie végétale, des alcalis à considérer, quoique l'ammoniaque soit abondamment donnée par les matières animales. Mais, excepté cet alcali, nous n'aurons à examiner que des corps indifférens ou neutres, des acides, des substances grasses, puis les liquides, les tissus, et les parties solides des animaux.

Avant de parler des produits en particulier, nous allons jeter un coup d'œil sur les matières animales en général.

Une matière animale, soumise à l'action de la chaleur, donne divers produits; mais les produits caractéristiques sont le carbonate d'ammoniaque,

SCD Lyon 1

une huile épaisse, fétide, et en même temps un charbon qui a un certain brillant, et qui est d'une incinération difficile.

Voilà trois produits constans qui caractérisent les substances animales. On les distingue encore par une espèce de fusion qu'elles subissent quand elles commencent à ressentir l'action de la chaleur, et avant de se décomposer.

A ces produits faciles à distinguer, nous ajouterons que les substances animales donnent de l'acide carbonique, des gaz inflammables, et un peu d'acide hydrocyanique.

L'eau agit sur ces matières ou comme dissolvant, ou en les gonflant. Dans leur état naturel, elles sont imprégnées d'humidité; elles peuvent la perdre par dessiccation, mais elles la reprennent assez avidement.

Toute matière animale desséchée complètement peut être conservée indéfiniment en la préservant de toute humidité.

Quand la matière animale est abandonnée à elle-même avec de l'eau, dès lors ses élémens se

SCD Lyon 1

désassocient, elle entre en putréfaction, et donne une odeur infecte, qui varie pourtant suivant la nature de chaque substance.

Les substances animales, dans un état convenable d'humidité, exposées à l'action de l'air, finissent par se décomposer complètement. Si ces substances sont très divisées, et séparées les unes des autres de manière que la putréfaction ne puisse s'en emparer, elles éprouvent à l'air les changemens que nous leur faisons éprouver par l'oxide de cuivre; elles donnent de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote.

Enfin, quand la matière animale se décompose lentement à l'air sans putréfaction, si l'on ajoute une base alcaline, du carbonate de potasse, par exemple, l'azote se combine avec l'air de l'atmosphère, et forme de l'acide nitrique qui s'unit à la potasse, et c'est l'affinité de l'alcali pour l'acide qui détermine l'azote et l'oxigène à se combiner. C'est d'après ce principe que l'on obtient le salpêtre dans les lieux que l'on appelle *nitrières artificielles*. La matière animale extrê-

SCD Lyon 1

mement divisée se réduit là en eau, en acide carbonique et en azote; cet azote ne donnerait pas d'acide nitrique s'il n'était exposé à l'air : dans l'intérieur des terres où des cadavres ont pourri, il ne se forme pas d'acide nitrique, parce que le contact de l'air manque.

Les acides agissent sur les matières animales chacun d'une manière particulière, et l'action est différente suivant l'acide et suivant la matière animale; ainsi, l'acide sulfurique agit différemment que l'acide nitrique.

L'acide nitrique donne surtout trois produits remarquables : de l'azote, en le chauffant avec les matières animales; l'opération poussée plus loin, on trouve dans le mélange de l'acide oxalique; en chauffant davantage encore, on obtient pour résultat final, persistant, l'amer de Welther, ainsi nommé parce que c'est à Welther que l'on en doit la découverte. C'est une matière d'un jaune assez intense, et d'une amertume épouvantable.

Toute matière animale, traitée par l'acide

SCD Lyon 1

nitrique, donne ces produits. Celui qu'on obtient le dernier est un véritable acide, que l'on a nommé acide *carbazotique* : il rougit le tournesol; il a une saveur amère et acide ; il se combine avec toutes les bases, et forme des sels détonans qui étant mis sur les charbons détonent mieux que la poudre.

Tous les carbazotates sont d'une belle couleur jaune. L'acide lui-même est jaune, et cristallise en petites lames. Les carbazotates de potasse, de soude, de baryte, etc., fusent mieux sur les charbons que la poudre. Ce sont des sels fulminans. Chauffés dans un tube, ils feraient plus d'effet que la poudre.

L'acide carbazotique contient { 15 atomes de carbone. / 3 atomes d'azote. / 15 atomes d'oxigène.

La meilleure manière d'obtenir cet acide est de traiter l'indigo ou la soie par l'acide nitrique (on met 8 à 9 parties d'acide.) En définitive, on produit cet acide que l'on unit à la potasse. On

SCD Lyon 1

décompose le carbazotate de potasse pour former les autres sels.

Les alcalis agissent sur les matières animales. A une température de 100°, la matière animale est convertie en divers acides, dans lesquels il n'y a pas d'azote.

Si l'on traite la matière animale par le feu, et qu'un alcali soit présent, on obtient un produit différent : on a du *cyanure de potassium*. On prépare en grand cette substance pour le commerce. L'action de l'alcali, de la potasse, par exemple, sur la matière animale, détermine la formation d'un corps particulier, désigné sous le nom de *cyanogène* (qui engendre la couleur bleue). Ce corps se combine avec les métaux, et forme des *cyanures*.

En prenant du cyanure de mercure, combinaison du cyanogène avec le mercure, et en le soumettant à l'action de la chaleur de la lampe à l'esprit-de-vin, il y a décomposition : le cyanogène quitte le métal. C'est un produit gazeux.

Le cyanogène ne se décompose pas à l'air. Il

SCD Lyon 1

est à l'état de fluide élastique à la température ordinaire. En le soumettant à une pression et à une température basse, il perd l'état de fluide élastique et devient liquide. A l'état liquide, il pèse moins que l'eau; il pèse 0,9. Son odeur est extrêmement vive et pénétrante; elle est indéfinissable, mais elle monte jusqu'au sommet de la tête.

Ce gaz s'enflamme, et sa combustion se fait avec une très belle flamme violette. Le résultat de cette combustion est de l'azote et de l'acide carbonique.

La densité du cyanogène est presque double de celle de l'air; il pèse 1,8064. Par le calcul, on trouve qu'il pèse 1,8188.

Le cyanogène contient { 2 vol. de vapeur de carbone. / 1 vol. d'azote.

Il supporte une très haute température sans se décomposer. L'eau en dissout 4 $\frac{1}{2}$ fois son volume, et prend l'odeur particulière au cyanogène. Il se dissout dans l'alcool, qui en prend

23 fois son volume. L'éther et les essences le dissolvent comme l'eau : il décompose l'eau.

Il rougit, mais faiblement, la teinture de tournesol. On peut attribuer cet effet à l'acide carbonique; car quand on sépare le cyanogène du cyanure de mercure, il y en a toujours un peu de décomposé.

Quand on met le potassium en contact avec le cyanogène, le potassium s'enflamme, mais brûle d'une manière tranquille; le cyanogène est absorbé sans décomposition. La quantité de cyanogène absorbé est égale en volume à l'hydrogène que le potassium dégagerait de l'eau. Le produit du cyanure de potassium est tout-à-fait semblable à celui que l'on obtient en traitant une matière animale par la potasse.

Le cyanogène étant inflammable, peut s'analyser en le brûlant dans l'oxigène. Il ne donne pas d'eau; mais il donne de l'azote, et produit de l'acide carbonique.

Pour l'analyser d'une manière bien simple, on n'a qu'à le faire passer sur l'oxide de cuivre, et

SCD Lyon 1

l'on obtient 2 volumes d'acide carbonique et 1 volume d'azote.

Le cyanogène a une dénomination qui ne conviendrait qu'à une substance simple; mais cette dénomination est justifiée, parce qu'en effet il se comporte comme les substances simples, et surtout comme l'iode. Il est susceptible de s'unir à l'oxigène. Il s'unit particulièrement avec l'hydrogène, et donne un acide que nous allons examiner.

Pour préparer l'*acide hydrocyanique*, on prend du cyanure de mercure, et l'on y ajoute de l'acide hydrochlorique. L'hydrogène de cet acide se porte sur le cyanogène et le chlore sur le mercure, et l'on a de l'acide hydrocyanique. Mais voici avec quelles précautions il faut opérer: on met dans une cornue le cyanure de mercure (prussiate de mercure), et par-dessus l'acide hydrochlorique un peu concentré; on adapte à la cornue un tube qui contient du carbonate de chaux et du chlorure de calcium.

L'acide hydrocyanique, passant à travers ces

SCD Lyon 1

substances, n'entraîne point avec lui d'acide hydrochlorique ni d'humidité.

L'acide hydrocyanique est un liquide incolore très odorant; son odeur rappelle celle des amandes amères, que l'on peut reconnaître dans le kirch, dans l'eau de noyau : cette odeur est très forte.

Sa saveur est fraîche, mais ensuite brûlante; et je dois prévenir qu'on ne doit le porter à la bouche ou le respirer qu'avec une très grande prudence : c'est le poison le plus violent que l'on connaisse; à très petite dose, il donne la mort. Il ne lui faut que 26°,5 pour se volatiliser : cette volatilité le rend plus dangereux; il se porte sur les poumons, et les paralyse sur-le-champ. Un oiseau que l'on fait passer près de l'orifice d'un flacon contenant cet acide tombe mort; l'odeur seule suffit pour le tuer.

La densité de l'acide hydrocyanique est de 0,7058 à la température de 7°. Cette densité est de 0,6969 à 19°.

Exposé à un froid de 15°, il devient comme du sirop et se congèle ensuite, mais sans affecter

SCD Lyon 1

de formes, et d'une manière indéterminée. Il est si volatil, que son évaporation suffit pour le geler.

La densité de la vapeur de cet acide est égale à 0,9476; par le calcul, on trouve 0,9438.

La formation de l'acide hydrocyanique est analogue à celle de l'acide hydrochlorique.

1 vol. d'acide hydrocyanique contient { ½ vol. de cyanogène. ½ vol. d'hydrogène.

Cet acide se mêle à l'eau dans toutes les proportions. Il serait utile de s'entendre en Pharmacie pour déterminer la force de ses dissolutions. Il précipite le nitrate d'argent, et forme du cyanure d'argent insoluble : on peut mesurer la force d'une dissolution par la quantité d'argent qu'elle précipite.

L'acide hydrocyanique se mêle à l'alcool.

On a remarqué qu'il s'altérait facilement, et qu'au bout d'un certain temps, la totalité du liquide se prenait en une masse colorée : cette décomposition a lieu sans qu'on en connaisse la cause.

SCD Lyon 1

Il est très inflammable, et brûle avec une flamme blanche : on peut l'enflammer par l'étincelle électrique et par l'oxigène, c'est-à-dire en faisant passer l'étincelle électrique à travers un mélange d'oxigène et d'un peu d'acide hydrocyanique. Par cette décomposition, on trouve que 100 parties d'acide hydrocyanique occasionent une diminution de 75 parties par la formation de l'eau, et donnent 100 parties d'acide carbonique et 50 parties d'azote. Ainsi, il disparaît une quantité d'hydrogène égale à 50 parties, et une quantité d'oxigène égale à 125 parties.

Si l'on fait passer la vapeur d'acide hydrocyanique sous une cloche contenant du potassium, il y a décomposition de l'acide hydrocyanique et formation de cyanure de potassium, et il se produit $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène. Le $\frac{1}{2}$ volume de cyanogène reste dans le potassium. On ne saurait douter, par ces expériences, de la composition de l'acide hydrocyanique ; mais si l'on voulait un complément de preuve, on n'aurait qu'à faire passer l'acide hydrocyanique sur de l'oxide de

SCD Lyon 1

cuivre; il se formera de l'eau, et l'on aura de l'acide carbonique et de l'azote dans les proportions du cyanogène, et qui ne laisseront aucun doute que l'acide contient $\frac{1}{2}$ volume de cyanogène et $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène.

Maintenant que nous connaissons la nature de l'acide hydrocyanique, il nous reste à parler de ses combinaisons ou des sels qu'il forme.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Cyanures et hydrocyanates. — Cyanoferrures. — Acide hydrocyanoferrique. — Cyanoferrure de potassium. — Bleu de Prusse. — Cyanoferrure de barium. — Cyanoferrure de potassium rouge. — Cyanates. — Fulminates. — Fulminate d'argent. — Danger de sa préparation et de son emploi. — Son analyse. — Fulminate de mercure. — Cyanosulfure de potassium. — Réflexions sur la préparation du bleu de Prusse dans les arts. — Fibrine. — Leucine. — Gras de cadavre. — Gélatine. — Sucre de gélatine. — Préparation de la colle forte.

Nous avons dit, dans la dernière séance, que lorsqu'on calcinait une matière animale avec de la potasse, il en résultait un produit nommé cyanure de potassium, lequel contenait une substance particulière; que pour obtenir séparément cette substance, il suffisait de chauffer du cyanure

SCD Lyon 1

de mercure; que le cyanogène était un fluide élastique, inflammable, contenant 2 volumes de vapeur de carbone et 1 volume d'azote; que le cyanogène se comportait comme les corps simples, et qu'il formait avec l'hydrogène un hydracide, analogue aux autres hydracides ou à l'acide hydrochlorique, hydriodique, etc.; que l'acide hydrocyanique était composé de $\frac{1}{2}$ volume de gaz hydrogène et $\frac{1}{2}$ volume de cyanogène.

Nous avons prouvé la composition de cet hydracide de trois manières : en le brûlant dans l'oxigène, en le décomposant par l'oxide de cuivre, et en le mettant en contact avec le potassium.

Cet hydracide s'obtient en traitant le cyanure de mercure par l'acide hydrochlorique : on a du chlorure de mercure et de l'acide hydrocyanique.

Le cyanogène prend un volume égal d'hydrogène pour former l'acide hydrocyanique.

Le cyanogène est composé de { 2 atomes de carbone, 1 atome d'azote,

ce qui fait pour son nombre équivalent 3,2991.

SCD Lyon 1

En ajoutant à ce poids celui de l'atome d'hydrogène, qui est 0,1248, on a le poids de l'acide hydrocyanique, qui est exprimé par conséquent par 3,4230.

Nous allons parler des combinaisons de cet acide avec les bases, parce que, parmi ces combinaisons, il y en a d'importantes aujourd'hui. Au reste, leur nombre augmente tous les jours.

L'acide hydrocyanique, mis en contact avec le potassium, produit immédiatement le cyanure de potassium, parce que l'hydrogène se dégage.

Il y a beaucoup de cyanures solubles dans l'eau, du moins ceux de potassium, de sodium, de strontium, de calcium; mais il y a beaucoup de métaux qui forment des précipités insolubles. Les cyanures d'argent, d'or, de cuivre sont insolubles.

Les dissolutions des cyanures ont la réaction fortement alcaline.

Il est possible que les cyanures en dissolution dans l'eau la décomposent, s'emparent de son hydrogène, et passent à l'état d'hydrocyanates;

SCD Lyon 1

il est possible aussi qu'ils restent à l'état de cyanures : on admettra, à volonté, l'une ou l'autre de ces hypothèses, qu'aucun fait ne combat. L'histoire des combinaisons de l'acide hydrocyanique est la même que celle des autres hydracides; on forme des cyanures ou des hydrocyanates. On peut admettre l'une ou l'autre théorie.

L'acide hydrocyanique est excessivement faible; il est chassé avec la plus grande facilité de ses combinaisons par les autres acides, et même par l'acide carbonique. Cependant, il peut chasser à son tour l'acide carbonique; cela dépend des quantités. Quand on met un acide minéral dans les hydrocyanates, comme l'acide hydrocyanique est volatil, il se répand dans l'atmosphère. Voilà un caractère important, parce que cet acide se distingue des autres par son odeur.

Mais le caractère particulier aux hydrocyanates et qui les distingue le mieux, est celui de donner dans les dissolutions ferrugineuses, auxquelles on ajoute un alcali si c'est nécessaire, un préci-

SCD Lyon 1

pité bleu. Ce précipité est ce que l'on appelle le bleu de Prusse.

Après avoir précipité l'argent, l'or, le fer, le cuivre de leurs dissolutions par des cyanures ou hydrocyanates, on peut redissoudre le précipité par un excès de cyanure ou d'hydrocyanate, et alors, on a de nouveaux produits dont nous allons parler. Celui qu'on obtient par le fer nous occupera surtout.

En versant du cyanure de potassium dans une dissolution de fer au minimum, on forme un précipité. En filtrant la dissolution, on a du cyanure de fer. Ce cyanure peut se dissoudre dans le cyanure de potassium : la liqueur est colorée en jaune, et l'on a une substance double que nous appellerons *cyanoferrure de potassium*. Nous dirons tout à l'heure comment on peut séparer les parties de ce composé.

En évaporant la dissolution de cyanoferrure de potassium, on a un sel d'un jaune doré, qui cristallise en tables carrées. D'après l'analyse faite par M. Berzelius,

SCD Lyon 1

Le cyanoferrure de potassium contient { 2 atomes de cyanure de potassium. 1 atome de cyanure de fer au minimum. Plus, une certaine quantité d'eau.

Lorsque l'on décompose ce sel, par un moyen quelconque, de manière à pouvoir séparer le potassium, on obtient un nouvel acide hydrogéné, un véritable hydracide. C'est M. Porrett qui, le premier, a isolé cet acide, en employant un sel à base de baryte.

M. Robiquet l'a obtenu pur, anhydre, par le moyen du bleu de Prusse, qui est un cyanoferrure de peroxide de fer. Il a versé de l'acide sulfurique concentré sur cette substance ; l'acide sulfurique a pris la place du nouvel hydracide. La séparation est facile ; l'hydracide se précipite en magma. On décante le liquide, et on lave plusieurs fois par l'acide hydrochlorique ; si on lavait avec de l'eau, on reformerait une partie du sel décomposé. On dissout ensuite dans l'alcool, on fait évaporer dans le vide, et l'on obtient des cristaux octaèdres blancs, ayant tout-à-fait les caractères des acides ; rougissant les cou-

SCD Lyon 1

leurs végétales; ayant une saveur franchement acide, sans odeur, et neutralisant parfaitement les bases. Cet acide, que nous nommerons *hydrocyanoferrique*, ne contient pas d'oxigène : en le distillant, on obtient de l'acide hydrocyanique concentré, et point d'acide carbonique.

M. Berzelius l'a analysé : il a pris des combinaisons de cet acide avec des bases, et il a trouvé que

L'acide hydrocyanoferrique contient { 2 atomes de cyanogène. / 1 atome de cyanure de fer.

Ainsi, voilà un nouvel acide dans lequel le fer entre comme élément. Il y a plusieurs autres acides analogues, c'est-à-dire dans lesquels d'autres métaux entrent comme élémens : on forme des acides *hydrocyano-argentique*, *hydrocyano-aurique*, *hydrocyano-cuprique*.

Cela posé, revenons aux sels formés par le fer : ils sont importans comme réactifs dans nos laboratoires, et par leur emploi dans les arts.

Voici les caractères principaux de ces sels : l'acide carbonique ne les décompose pas; les acides

SCD Lyon 1

puissans ne les décomposent pas non plus, excepté quelques cas particuliers. On peut les considérer en dissolution comme étant des hydrocyanoferrates, ou comme des cyanoferrures, cela est indifférent. Ceux qui sont solubles donnent dans les dissolutions de fer au minimum un précipité blanc, et dans les dissolutions de fer au maximum un précipité bleu. Ils ne font pas d'effervescence avec les acides, parce que celui qu'ils renferment n'est pas volatil.

L'hydrocyanoferrate de potasse, ou le cyanoferrure de potassium (prussiate de potasse), que nous supposerons obtenu pur, a une belle couleur jaune dorée. 100 parties d'eau en dissolvent 28 parties à la température ordinaire; elles en dissolvent leur poids à la température de 100°: à l'air, il n'éprouve pas sensiblement d'altération. Quand on l'expose à l'action de la chaleur, il abandonne l'eau de cristallisation qui s'élève à 3 proportions, c'est-à-dire qu'il y a dans ce sel 3 atomes d'eau pour 1 atome de sel.

En le calcinant à une haute température, on en

SCD Lyon 1

sépare le cyanure de fer, et il reste le cyanure de potassium qui est fixe. Dans des vaisseaux clos, ce sel supporte une très haute température : si on le chauffe au contact de l'air, il se décompose très vite, et le carbone se convertit en acide carbonique; si au lieu d'air il y avait de l'eau, on sentirait aussitôt une odeur forte d'ammoniaque. Ces faits connus servent à diriger dans la fabrication du prussiate de potasse; si l'on entretenait des courans d'air ou de l'humidité, il y aurait une perte considérable de sel par la décomposition.

Ce sel ne peut pas être décomposé immédiatement par les acides; mais on le décompose facilement par l'oxide de mercure : ce métal a une grande affinité pour le cyanogène. L'oxide de mercure, mis dans une dissolution de cyanoferrure de potassium, la rend alcaline, et l'on obtient du cyanure de mercure.

Le cyanoferrure de potassium est employé pour reconnaître la présence des métaux, avec lesquels il donne des précipités de diverses couleurs.

SCD Lyon 1

Si l'on verse du cyanoferrure de potassium dans une dissolution de plomb, d'acétate de plomb, par exemple, on a un précipité blanc; si on lave ce précipité, et qu'on le traite par l'acide hydrosulfurique, le soufre se combine avec le plomb, et il reste en dissolution l'acide hydrocyanoferrique. Ce procédé, indiqué par M. Berzelius, est le plus simple de ceux qu'on connaît, et il donne l'acide plus pur.

En versant de l'acide tartrique en excès dans le cyanoferrure de potassium, on forme un bitartrate insoluble, et l'on isole aussi l'acide hydrocyanoferrique, mais il peut contenir de l'acide tartrique.

Si l'on verse du cyanoferrure de potassium dans une dissolution de fer au minimum, il se forme un précipité blanc qui est un cyanure de fer double. Il y a 1 atome de fer dans l'acide; en précipitant, il devrait y avoir 3 atomes de fer dans le nouveau sel; mais il n'en est pas ainsi: on a reconnu que le précipité contenait une certaine quantité de cyanoferrure de potassium.

SCD Lyon 1

Par les lavages, ce précipité devient bleu. Le chlore le rend bleu encore plus promptement : il s'empare de l'hydrogène de l'eau de cristallisation, et l'oxigène se porte sur le fer.

Dans les laboratoires, on prépare le bleu de Prusse en précipitant, comme nous venons de le dire, une dissolution de fer par le cyanoferrure de potassium, et en agitant dans l'air pour oxigéner. Dans cette opération, la plus grande partie de la potasse s'en va, et son cyanogène se combine avec le cyanoferrure de fer.

En versant du cyanoferrure de potassium dans une dissolution de fer au maximum, comme le fer contient 1 $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène pour 1 atome de fer, il prendra une quantité de cyanogène plus grande que celle que prend le fer au minimum : 1 $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène est remplacé par 1 $\frac{1}{2}$ atome de cyanogène. Ainsi, il y a plus de cyanogène dans le précipité bleu que dans le précipité blanc ; du moins c'est là l'idée à laquelle il faut s'arrêter. Il reste encore plusieurs éclaircissemens à donner sur ces précipités, et nous

SCD Lyon 1

ne pouvons appliquer ici que la loi des analogies.

Le bleu de Prusse est un produit de l'art; on en fait un assez grand usage, et il est bon de considérer quelques-unes de ses propriétés. On le fait en général par le cyanoferrure de potassium, car toute l'opération se réduit à former cet acide. En le supposant pur, le bleu de Prusse ne doit contenir que du cyanoferrure de fer, ou du cyanure de fer; mais on le mêle dans les arts à l'alumine, et les fabricans y ajoutent de la craie et de l'amidon, afin de gagner davantage. Ce bleu peut être décomposé par la plupart des bases alcalines, par la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, l'ammoniaque; il suffit de verser quelques gouttes d'alcali sur ce bleu pour le faire changer tout à coup de couleur : il y a un précipité, mais le fer retient opiniâtrément du cyanogène.

Dans les laboratoires, on obtient du cyanoferrure de potassium, de sodium, de barium, etc., en traitant le bleu de Prusse par ces bases; si l'on

SCD Lyon 1

traite ensuite par l'acide sulfurique, on reproduit du bleu de Prusse.

Le bleu de Prusse, soumis à l'action de la chaleur, se décompose et donne de l'ammoniaque. Il est difficile d'avoir le bleu de Prusse anhydre : ce cyanure desséché donne toujours de l'eau, du carbonate d'ammoniaque, des produits oxigénés. Cela fait voir que le bleu de Prusse doit être considéré comme un hydrocyanate de fer, ou comme un cyanure double, combiné avec de l'eau. En le soumettant à une température de 200°, on ne le dessèche pas, et à 300° il y a décomposition, et l'on ne sait pas si l'eau que l'on recueille est produite par la dessiccation ou par la décomposition.

Parmi les divers cyanoferrures, celui de barium contient 3 atomes d'eau; il est très peu soluble. Celui de calcium renferme 12 atomes d'eau; celui de plomb en renferme 3, qu'il perd à 100° de chaleur, et voilà pourquoi on le prend pour le décomposer, et reconnaître la nature de l'acide hydrocyanoferrique.

SCD Lyon 1

Gmelin a fait passer, dans une dissolution de cyanoferrure de potassium, un grand courant de chlore, et à l'instant toute la liqueur est devenue brune. Il fit passer ainsi du chlore jusqu'à ce que tout le cyanoferrure de potassium soit détruit, ce que l'on reconnaît facilement; car tant qu'il y a du cyanoferrure de potassium, on obtient du bleu par la dissolution de fer au maximum. Une fois qu'il fut sûr d'avoir tout décomposé, il arrêta l'opération, et soumit le liquide à l'évaporation : il obtint un sel d'une très belle apparence, qui demande à être cristallisé plusieurs fois. Ce sel est d'un beau rouge; il est bien transparent, et on l'a désigné par le nom de *cyanoferrure de potassium rouge*. Il est en cristaux bien déterminés : ce sont des aiguilles quadrangulaires. Il a une solubilité assez grande : 4 parties d'eau en prennent 1 de ce sel à froid. Il est peu soluble dans l'alcool et point dans l'alcool absolu. Il renferme les mêmes élémens que le cyanoferrure de potassium, qui sur

SCD Lyon 1

100 parties contient { 35,89 de potassium. / 16,49 de fer. / 47,62 de cyanogène.

Il n'y a pas non plus d'oxigène dans ce sel.

Il est anhydre; il est analogue au sel avec lequel il a été formé; il n'en diffère que par les proportions.

En dissolution dans l'eau, ce nouveau sel donne une couleur rougeâtre, et avec les dissolutions de fer au minimum, il donne le bleu de Prusse immédiatement, tandis que le ferrocyanure de potassium ne donne le bleu qu'avec les dissolutions de fer au maximum : voilà un caractère remarquable. Il faut admettre qu'il contient davantage de cyanogène que le cyanoferrure de potassium. L'acide qu'il renferme n'a pas été analysé.

Le cyanogène forme un très grand nombre de combinaisons; en voilà déjà plusieurs que nous venons de signaler : nous allons en parcourir d'autres.

Il y a deux espèces de sels auxquels on a

SCD Lyon 1

donné le nom de *cyanates*, parce qu'en effet, il y a deux espèces de combinaisons du cyanogène avec l'oxigène. Ce n'est pas que l'oxigène entre dans des proportions différentes : il paraît seulement qu'il est combiné différemment. L'analyse laisse sur ce point quelque chose à désirer.

Les mêmes élémens, dans les mêmes proportions, donnant des composés de nature diverses, peuvent faire présumer aussi que le mode de combinaison entre ces élémens n'est pas le même.

Il ne peut pas y avoir de mode dissemblable de combinaison entre deux corps ; mais il peut en être autrement entre trois corps, et à plus forte raison entre quatre corps. Que vous ayez deux corps A et B ; en les combinant ensemble, vous aurez toujours le même résultat AB. Si vous avez trois corps A, B et C, vous pouvez former plusieurs modes de combinaisons : vous pouvez d'abord combiner A avec B, ou A avec C, ou même B avec C, et ensuite combiner le com-

SCD Lyon 1

posé binaire AB, ou AC, ou BC avec le troisième corps.

Dans la combinaison du cyanogène avec l'oxigène, il peut en être ainsi. Nous avons trois corps, le carbone, l'azote et l'oxigène; ils peuvent former des combinaisons binaires différentes, et donner par conséquent des produits ternaires différens.

Quoi qu'il en soit, un des composés du cyanogène et de l'oxigène avec une base a été nommé *cyanate*. M. Vauquelin et un autre chimiste ont reconnu qu'il se formait réellement de l'acide cyanique.

Si l'on fait passer du cyanogène sur du carbonate de potasse à une chaleur rouge, il se forme du cyanate de potasse.

En prenant un mélange de parties égales de cyanoferrure de potassium que l'on a desséché et de peroxide de manganèse, en broyant le tout ensemble, en en remplissant une cornue que l'on fait chauffer au rouge obscur, en traitant ensuite la masse par l'alcool, on obtient

SCD Lyon 1

un sel qui s'y dissout, et qui, par le refroidissement, se précipite en petites paillettes blanches: c'est là le cyanate de potasse.

Analysé par M. Wöhler, ce sel contient 1 atome de cyanogène et 1 atome d'oxigène, combinés avec 1 atome de base.

Ce sel, dissous dans l'eau et versé dans les dissolutions métalliques, donne des précipités qui sont des cyanates; et ils contiennent tous 1 atome de cyanogène, 1 atome d'oxigène et 1 atome d'oxide.

Nous avons une autre espèce de cyanates, dans lesquels il y a une base combinée aussi avec 1 atome de cyanogène et 1 atome d'oxigène; mais pour éviter la confusion et en attendant de nouvelles recherches, nous les nommerons *fulminates*, et nous appellerons l'acide qu'ils renferment *acide fulminique*.

Dans cette espèce de cyanates, on distingue le fulminate de mercure qui sert à faire des amorces, et le fulminate d'argent, qu'il ne faut pas con-

SCD Lyon 1

fondre avec l'argent fulminant qui est un *ammoniure d'oxide d'argent*.

On prend 45 grammes d'acide nitrique concentré à 1,36 de l'aréomètre de Beaumé; on y dissout une pièce d'argent de 10 sous; quand la dissolution est faite, on y ajoute 60 grammes d'alcool à 0,85 : l'alcool agit aussitôt. Il se produit une ébullition; on retire le vase du feu; il se dépose une poudre qui est le fulminate d'argent, et l'on en obtient un poids égal à celui de la pièce de monnaie. Rien n'est plus facile que de le préparer. On doit n'employer qu'une chaleur douce. (Ceux qui voudront connaître plus amplement les fulminates consulteront les *Annales de Chimie*.)

On n'a pas pu obtenir isolément l'acide fulminique, c'est-à-dire la substance acide que l'on imagine combinée avec l'oxide d'argent dans le fulminate.

Cette matière fulmine si facilement qu'on ne doit y toucher qu'avec la plus grande précaution. Les bonbons chinois contiennent une molécule

SCD Lyon 1

de ce fulminate avec un peu de sable ; en déchirant le papier, en le tirant, cette molécule fulmine.

En jetant un peu de sable sur une très petite partie de fulminate d'argent, il y a détonation. Cette poudre est dangereuse : les bonbons chinois ont causé des accidens. 1 décigramme de fulminate qui détonerait sur la main blesserait. On a mis environ 20 grammes de fulminate sur une planche légèrement supportée par ses extrémités, suspendue pour ainsi dire en équilibre ; on a mis le feu au fulminate par une mèche, afin d'avoir le temps de se retirer. Il en est résulté une détonation considérable : la planche n'a pas bougé de place, et elle a été percée d'un trou comme aurait fait un boulet. Ainsi, l'action de ce fulminate doit être considérée comme celle d'un mobile animé de la plus grande vitesse. Pour préparer cette matière, il faut prendre les plus grandes précautions. On peut la broyer avec un bouchon de liége ; mais s'il se rencontre un grain de sable, un peu de verre pilé, il y a détonation. On ne pourrait pas même l'écraser entre les doigts, s'il

SCD Lyon 1

se trouve du sable ou du verre pilé, sans le faire fulminer.

Quelle est la nature de cette substance singulière? Quels sont les élémens qui produisent la détonation?

En mêlant le fulminate d'argent avec de l'oxide de cuivre que l'on met en grande quantité; en mêlant, par exemple, 1 décigramme de fulminate avec 25 grammes d'oxide de cuivre, on obtient, par la combustion, des fluides élastiques dans les rapports suivans :

2 volumes de vapeur de carbone,
1 volume d'azote;

par conséquent, nous voyons que l'azote et le carbone sont là dans le même rapport que dans le cyanogène. En recueillant tous les produits, on trouve qu'il ne se forme pas d'eau : donc l'acide que nous imaginons être dans le fulminate ne contient pas d'hydrogène. On trouve en même temps que le carbone et l'azote représentent tout ce qu'il y a dans le fulminate, moins l'oxide

SCD Lyon 1

d'argent, et une portion d'argent qui semble manquer.

On a facilement la quantité d'argent qui se trouve dans le fulminate en traitant par l'acide hydrochlorique, qui décompose le fulminate instantanément, et sans que l'on ait à craindre de détonation. Il se dégage une odeur forte, repoussante, d'acide hydrocyanique qui se forme dans cette circonstance. On peut après cette décomposition prendre le poids de l'argent.

Sur 100 parties de fulminate d'argent, on trouve

72,187	d'argent,
5,341	d'oxigène.
Total.... 77,528	parties étrangères à l'acide.

Par la première analyse, on trouve que 100 parties de fulminate donnent 17,160 de cyanogène.

Il y a donc une perte de 5,312 pour aller à 100; mais cette perte ne peut pas être de l'eau, puisque l'analyse par l'oxide de cuivre n'en a pas fait connaître.

SCD Lyon 1

Nous admettrons que dans le fulminate, il y a un acide particulier formé de 1 atome de cyanogène et de 1 atome d'oxigène, et nous formerons ainsi le nombre 100.

En traitant le fulminate d'argent par le cyanure de potassium, on le décompose en partie; la moitié de l'argent est précipitée, et il se forme un sel particulier.

On prépare le fulminate de mercure en traitant le mercure par l'acide nitrique et par l'alcool.

On a des fulminates avec toutes les bases en séparant l'argent et en y substituant d'autres substances. Ainsi, la propriété de fulminer ne peut pas dépendre du peu d'affinité de l'oxigène pour la base. On en fait avec la baryte qui détone très bien. (Pour connaître les fulminates, je renvoie aux *Annales de Chimie.*)

Nous ne saurions épuiser toutes les combinaisons du cyanogène. Nous citerons cependant celle qu'il forme avec le soufre.

En fondant ensemble 2 parties de cyanoferrure de potassium et 1 partie de soufre, on forme une

SCD Lyon 1

nouvelle substance, le *cyanosulfure de potassium*, qui donne l'acide hydrocyanosulfurique. Le fer du cyanoferrure de potassium s'unissant avec du soufre, se sépare du nouveau composé.

Le cyanogène se combine avec le chlore, avec l'iode. Enfin, le nombre des acides formés par le cyanogène est extrêmement grand, et il s'accroît tous les jours. Nous terminerons son histoire par quelques réflexions sur la fabrication du bleu de Prusse.

En général, pour fabriquer le bleu de Prusse, on calcine des matières animales avec de la potasse. Cette calcination se fait diversement, selon les ateliers. En France, on opérait naguère assez mal, et l'on était obligé de tirer une grande quantité de bleu de la Prusse, où la fabrication en a d'abord été assez perfectionnée. En calcinant la matière animale avec de la potasse, l'eau qu'elle contient décompose le cyanoferrure de potassium qui se forme, et l'on perd beaucoup de matière. Le procédé qui donne davantage de produit, consiste à prendre des charbons de matière ani-

SCD Lyon 1

male, ou des matières animales calcinées dans de vastes chaudières, qui fournissent un charbon azoté sans humidité, et à mêler ces charbons avec la potasse, dans des fours à réverbère; on détermine la fusion du carbonate de potasse, qui demande une chaleur assez élevée. S'il ne se trouvait pas de fer pendant cette calcination, on n'aurait que du cyanure de potassium; mais comme on se sert d'outils de fer pour remuer la matière, que dans le four il y a des plaques de fer, il se forme du cyanoferrure de potassium. On remarque que les ustensiles de fer sont promptement rongés dans cette fabrication.

La grande attention qu'il faut avoir dans cette opération, c'est de faire fumer le four : s'il s'établissait un trop grand courant d'air, on aurait ce que l'on appelle un *feu oxidant*, et une partie du cyanoferrure serait décomposée. Quand le courant d'air fait fumer le four, on a un feu désoxidant. La fumée prouve que l'oxigène n'était pas en assez grande quantité pour tout brûler, et que par conséquent il n'a pas pu se porter sur la

SCD Lyon 1

matière en fusion. Beaucoup d'opérations des arts dépendent de la circonstance d'un four fumant ou non fumant. Quand celle dont nous parlons est terminée, on coule la matière, on lessive, et l'on précipite des dissolutions de fer au maximum par le cyanoferrure de potassium que l'on a obtenu. Les fabricans ajoutent de l'alun, de la craie, de l'amidon même, au précipité.

Je m'empresse maintenant de vous parler des produits immédiats des matières animales. Je ne m'arrêterai pas sur leur classification ; je dirai seulement que nous allons étudier la matière *fibrineuse* ou la *fibrine*, la *gélatine* ou *colle-forte*, l'*albumine*, la *matière caséeuse*, l'*urée*, la *matière colorante du sang* et le *sucre de lait*. Il y a encore d'autres produits que nous aurons occasion d'examiner en étudiant ceux-là.

Ce que l'on désigne par le nom de *fibrine* est un produit immédiat très répandu : il existe dans le chyle, dans le sang, et constitue la fibre musculaire. En lavant la fibre musculaire, on obtient une matière décolorée qui est la fibrine ; mais

SCD Lyon 1

elle n'est pas pure. On l'obtient plus pure en prenant du sang liquide : si l'on agite le sang avec un balai, il s'y attache des filamens irréguliers de fibrine ; si on lave ces filamens, ils perdent leur couleur, et la matière est d'un blanc grisâtre. La fibrine est encore là, mêlée à une matière grasse, que l'on enlève par l'alcool ; alors on a une substance solide, blanche, sans forme cristalline. En général, les matières animales affectent peu les formes régulières, les formes déterminées. La fibrine est insipide, inodore ; sa densité est plus grande que celle de l'eau ; elle est insoluble dans l'eau froide ; l'eau chaude la raccornit et en dissout à force de la faire bouillir. Il se dissout une petite quantité qui se précipite par l'évaporation. Les alcalis faibles ont peu d'action sur elle : les alcalis concentrés dissolvent toutes les matières animales. L'acide acétique peut être considéré comme le dissolvant de la fibrine : elle se gonfle dans cet acide, et finit par s'y dissoudre.

L'acide hydrochlorique se combine avec la fi-

SCD Lyon 1

brine; il se combine d'ailleurs avec la plupart des matières animales. Si l'on met un excès d'acide hydrochlorique, on a une combinaison acide.

L'acide sulfurique l'altère et produit diverses substances dont une, la *leucine*, paraît nouvelle. Elle a été découverte par M. Braconnot.

L'acide nitrique jaunit la fibrine; il forme de l'acide oxalique, et une matière en flocons jaunâtres qui n'est pas même comme dans sa nature.

La fibrine étant abandonnée à elle-même dans l'eau, entre en putréfaction comme toutes les matières animales, et se détruit entièrement. Quand on soumet les cadavres à l'action de l'eau, ils se décomposent : la partie osseuse reste, et la partie musculaire est entraînée. Mais il y a dans un cadavre des matières grasses qui sont de leur nature inaltérables; aussi trouve-t-on, après la décomposition des cadavres, une plus ou moins grande quantité de matière grasse, et l'on a cru long-temps que cette matière grasse était le résultat de la décomposition.

SCD Lyon 1

D'après cette idée, en Écosse on mettait les chairs des animaux dans la terre, et l'on obtenait en effet des matières grasses, mais pas autant que l'on pensait en recueillir. Le phénomène mieux analysé a fait voir que les chairs musculaires ne se tranformaient pas en graisse, et qu'on ne pouvait avoir que celle qui était disséminée dans la fibrine. Ainsi, nous nous formerons cette idée de la décomposition des matières animales, que la fibrine est détruite et que la matière grasse se retrouve. Cependant la matière grasse éprouve une espèce d'altération. En fouillant dans les cimetières, ce que l'on y trouve, le *gras des cadavres*, n'est plus la matière grasse ordinaire; c'est une matière saponifiée par l'ammoniaque que produit la putréfaction. L'existence de ce gras des cadavres n'est pas due à la décomposition de la fibrine, mais à la graisse qui existait avant la putréfaction.

La fibrine est très riche en carbone.

SCD Lyon 1

100 parties de fibrine contiennent. . . . . { 53,36 carbone. 19,69 oxigène. 7,02 hydrogène. 19,93 azote.

Connaissant les élémens de la fibrine, on a cherché à voir s'ils ne pouvaient pas former des combinaisons définies; on a trouvé, par cette recherche, que la fibrine était composée d'oxigène et d'hydrogène dans les proportions pour former l'eau, et d'azote et d'hydrogène dans les proportions pour former l'ammoniaque. Je cite cet exemple pour montrer à quelles spéculations on peut se livrer relativement à la composition des matières animales. D'après ces spéculations, on est porté à croire que ces substances sont le produit de proportions définies entre leurs élémens; et si, dans les analyses, on n'obtient pas exactement des proportions définies, on l'attribue à l'impureté des matières animales.

La fibrine, caractérisée par son insolubilité dans l'eau, est comme la fibre ligneuse des vé-

SCD Lyon 1

gétaux : toutes deux forment une infinité de petits canaux.

La *gélatine* ne fait pas partie des liquides des animaux ; elle se trouve dans les parties molles ou solides, ou, pour mieux dire, ces parties contiennent de quoi la produire.

Elle existe dans la chair musculaire, et surtout dans la peau qui se réduit en colle ; dans les cartilages, les membranes : elle forme plus des deux cinquièmes des os.

Elle s'obtient en faisant bouillir la peau d'un animal avec de l'eau, ou bien en faisant bouillir les os en les soumettant à une température élevée. On peut aussi enlever le phosphate de chaux et les autres substances par des acides, et l'on a pour résidu une matière qui se transforme en gélatine en la faisant bouillir dans l'eau.

La gélatine est transparente, blanche : sa couleur doit être attribuée à une altération. La colle de poisson donne une gélatine tout-à-fait blanche. Elle n'a pas d'odeur sensible ; sa saveur est très faible. Elle est soluble dans l'eau, mais beaucoup

SCD Lyon 1

plus à chaud qu'à froid. Dans l'eau chaude, elle forme toujours une gelée plus ou moins forte; par le refroidissement, 2 parties de gélatine dans 100 parties d'eau forment une gelée.

La gélatine n'est pas soluble dans l'alcool; cependant l'alcool ne la précipite qu'en partie. Elle n'est pas précipitée par les acides ni par les alcalis.

Le chlore altère très promptement la gélatine; elle se change en une espèce de membrane : c'est une combinaison du chlore et de la matière animale altérée. Si l'on examine le liquide, il contient une grande quantité d'acide hydrochlorique : le chlore s'est emparé de l'hydrogène de la gélatine.

En faisant bouillir long-temps 2 parties d'acide sulfurique contre 1 de gélatine, il se produit, d'après M. Braconnot, une matière sucrée qui cristallise, et qui est moins soluble que le sucre ordinaire; mais cette matière sucrée n'est pas le sucre ordinaire, car elle est azotée, et donne de l'ammoniaque par la distillation; ensuite elle ne

SCD Lyon 1

fermente pas, et ne peut être convertie en sucre par aucun procédé.

La gélatine est formée de la manière suivante :

100 parties contiennent { 47,88 de carbone. 27,21 d'oxigène. 7,91 d'hydrogène. 17,00 d'azote.

Pour préparer la colle-forte, on prend des rognures de peaux, de gants, de parchemins; des sabots et des oreilles de chevaux, de bœufs, de veaux, de moutons, et l'on fait bouillir toutes ces matières dans l'eau. Ou bien on prend des os que l'on traite par l'acide hydrochlorique, qui enlève le phosphate et le carbonate de chaux et toutes les matières salines, et qui laisse une substance flexible; on la fait bouillir dans l'eau, et l'on a également de la colle.

On prend aussi, pour avoir de très belle colle, la vessie natatoire des poissons, surtout celle de l'esturgeon, et l'on en enlève la membrane extérieure. Cette vessie, coupée et desséchée, se

SCD Lyon 1

dissout dans l'eau bouillante, et donne une colle très blanche.

On prépare aussi une colle en faisant bouillir la tête, la queue et les mâchoires de quelques baleines ; mais cette colle est moins belle que la précédente.

Il y a quelques précautions à prendre dans la fabrication de la colle-forte. Il ne faut pas chercher à cuire au-delà de 100°; à une température plus élevée, la gélatine s'altère et ne colle plus. Quand on fait bouillir trop long-temps, la colle ne fait plus une gelée si intense. Il est indispensable de n'employer que des matières non putréfiées ; dans l'été, la colle tourne si l'on a employé des matières qui ont un commencement de putréfaction.

Si l'on cuit à des températures trop élevées, il se produit une espèce de savon, et l'on obtient une matière assez nourrissante, mais qui n'est pas de bonne colle. En mettant les os dans la marmite de Papin, et chauffant à 150°, on les retire en matière terreuse, et ils se brisent avec

SCD Lyon 1

les doigts : la matière animale est dissoute dans l'eau ; mais si l'on fait évaporer, on aura une substance qui ne collera pas.

Les tablettes de bouillon ne sont formées que de gélatine. Quoiqu'elles ne valent pas un bouillon frais, elles peuvent cependant être très utiles dans quelques circonstances.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE LYON

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Fibrine. — Albumine. — Action singulière de l'acide phosphorique sur cette substance. — Caséum. — Urée. — Sa formation artificielle. — Matière colorante du sang. — Sucre de lait. — Corps gras du règne animal. — Cétine. — Éthal. — Butyrine. — Acides butyrique, caproïque et caprique. — Hircine. — Acide hircique. — Cholestérine. — Acide cholestérique. — Acide urique et rosacique. — Pyro-urique. — Purpurique. — Du sang. — L'urée, la stéarine, l'oléine, la cholestérine y existent, et sont seulement séparées par les divers organes. — Liquides animaux alcalins. — De la bile. — Picromel. — Mucus. — Il paraît être différent dans diverses humeurs. — Humeur aqueuse et vitrée. — Lactate de soude. — Liquides animaux acides. — De la sueur. — Elle doit son acidité à l'acide lactique. — Du lait. — De l'urine. — Calculs urinaires. — Calculs d'acide urique. — D'oxalate de chaux ou mural. — De phosphate de chaux. — De phosphate ammoniaco-magnésien. — Calcul fusible. — Calcul cystique. — Tissu musculaire. — Des cheveux, — des poils, — des ongles. — Du cerveau. — Il contient du phosphore. — Des os. — De

SCD Lyon 1

l'ivoire. — Des dents. — Des coquilles. — De la respiration. — L'air expiré contient de l'acide carbonique. — Il y a de l'eau formée dans la respiration, et la quantité d'azote est augmentée. — L'action de l'oxigène s'est portée sur la matière colorante du sang; il y a dans cette fonction une très grande quantité de chaleur perdue, et dont on ne peut assigner l'emploi.

L'étude des animaux nous offre un grand nombre de produits différens, mais que l'on est parvenu à classer, et dans lesquels on reconnaît un certain nombre de substances que l'on désigne par le nom de matériaux immédiats des animaux. Un de ces produits, et celui par lequel nous avons commencé leur étude, est la *fibrine*, qui forme, pour ainsi dire, la base de tous les organes des animaux. Cette matière renferme de l'azote, et se distingue par son insolubilité dans l'eau froide, et même dans l'eau chaude, qui ne l'altère que très peu et n'en extrait qu'une très petite quantité de matière : on peut la comparer, sous ce rapport, à la matière *ligneuse* des végétaux. Cette fibrine a la propriété de contracter des combinaisons avec les acides et avec les alcalis. Lorsqu'on la traite par les acides acétique, hydrochlorique, sulfurique, nitrique, qu'on la fait

SCD Lyon 1

digérer à froid dans ces acides, il se produit une combinaison fortement acide, et qui est soluble dans l'acide acétique. Ce phénomène de dissolution se présente dans une foule de circonstances où la matière animale entre en combinaison avec les acides : c'est ce que l'on voit pour la matière caséeuse, albumineuse.

La seconde matière que nous avons étudiée est la gélatine, matière qui n'existe pas dans les animaux, mais qui est faite particulièrement avec les membranes, le tissu cellulaire, et des substances qui se trouvent dans les parties solides. Les parties liquides n'en fournissent point. Il suffit de l'ébullition pour l'obtenir. Elle est caractérisée par la propriété de se dissoudre dans l'eau chaude et de former, par le refroidissement, une gelée. Cette matière n'est pas précipitée de ses dissolutions dans l'eau par les acides ni par les alcalis.

Une autre substance que nous avons à examiner, toujours comme matière immédiate des animaux, est celle que l'on a désignée par le nom d'*albumine*, et qui se trouve pure ou à peu

SCD Lyon 1

près pure dans le blanc d'œuf. Cette matière est répandue dans l'économie animale : on la trouve dans le sang, dans l'eau des hydropiques, dans l'eau des vésicatoires, dans les ampoules, et, en un mot, dans les liquides sécrétés par les membranes séreuses. Voici quelles sont ses principales propriétés : l'albumine est un liquide visqueux, qui n'a pas de saveur sensible ni d'odeur.

Le blanc d'œuf a une réaction alcaline, parce qu'il contient du carbonate de soude ; mais on le purifie par l'alcool, qui s'empare du sel. L'albumine est de nature semblable dans tous les liquides où l'on peut la trouver. Mise en contact avec les acides, elle se coagule et forme des précipités, surtout quand on emploie des acides minéraux, comme les acides sulfurique, nitrique, hydrochlorique : si l'on ajoute ensuite de l'acide faible, le précipité peut disparaître en favorisant l'action par la chaleur ; mais si l'acide que l'on a d'abord mis était en quantité considérable, le précipité serait persistant ; il faut, pour qu'il se dissolve, que la combinaison soit pour ainsi dire neutre.

SCD Lyon 1

L'acide phosphorique et l'acide acétique ne précipitent pas l'albumine : cette exception est remarquable.

Mais si l'on prend l'acide phosphorique et qu'on le calcine dans un creuset, alors il précipite très abondamment l'albumine ; et le même acide calciné, conservé quelques jours à la température ordinaire, ne précipite plus, sans qu'on puisse dire quel changement il a éprouvé.

Si l'acide acétique n'a pas la propriété de précipiter l'albumine, l'alcool la précipite très bien, et le précipité n'est plus soluble en étendant d'eau. Les molécules se sont agrégées, et ont formé un tout différent du premier seulement par l'arrangement des molécules ; il n'y a pas d'autre changement que celui qui résulte de la cohésion.

La propriété la plus caractéristique de l'albumine est de se coaguler par l'action de la chaleur ; elle se racornit, et devient dure. L'air ne joue aucun rôle dans cette coagulation : ce fait n'est pas encore expliqué. Dans les matières animales qui ne cristallisent pas, on peut cependant ad-

SCD Lyon 1

mettre une certaine affinité entre leurs molécules; dans l'état liquide, cette affinité existe; la chaleur ne fait qu'exciter la cohésion, et de là résulterait la coagulation. Quand on veut combiner du soufre avec un métal, on est obligé de chauffer. On peut donc concevoir que l'action de la chaleur excite l'action réciproque des molécules de l'albumine.

Les alcalis ne coagulent pas l'albumine; ils la dissolvent, et l'on peut la séparer par le moyen des acides. L'ammoniaque a un pouvoir dissolvant excessivement faible; la potasse et la soude en ont un bien plus grand.

100 parties d'albumine contiennent.	52,88	de carbone.
	15,70	d'azote.
	23,87	d'oxigène.
	7,54	d'hydrogène.

La matière albumineuse, comme nous avons dit, se trouve particulièrement dans les œufs. Elle est susceptible de se conserver assez longtemps. Les œufs qui sont privés du contact de l'air ne s'altèrent pas; l'air pénètre à travers la coquille des œufs, et remplace l'eau que l'albu-

SCD Lyon 1

mine perd : pour empêcher à la fois l'évaporation et le passage de l'air, on a imaginé plusieurs moyens. Le plus efficace consiste à mettre les œufs frais dans un lait de chaux; de cette manière, on les trouve encore frais au bout d'un an. On peut aussi les échauder, ce qui coagule l'albumine, l'empêche de diminuer de volume, et de donner accès à l'air dans l'intérieur de l'œuf.

L'albumine se coagule à 72°; mais pour cela, il faut que sa dissolution soit concentrée jusqu'à un certain point. Si la dissolution était trop étendue, la liqueur se troublerait, mais les molécules, trop éloignées les unes des autres, ne pourraient pas se réunir.

L'acide nitrique forme des flocons dans l'albumine.

On emploie l'albumine pour la clarification des liquides. En mettant un blanc d'œuf battu avec un peu d'eau dans un liquide et en chauffant, il entraîne en se coagulant toutes les matières étrangères. On emploie aussi les blancs d'œufs pour clarifier les vins.

Le *caséum* ou la *matière caséeuse* n'existe que

dans le lait des animaux, où il est en suspension avec la matière *butyreuse*. Pour l'obtenir, on peut s'y prendre de plusieurs manières. On abandonne le lait à lui-même; il s'en sépare une couche jaunâtre; c'est la crème qui renferme la matière butyreuse : le liquide est encore d'un blanc opalin, d'un blanc laiteux, couleur qui lui est donnée par le caséum que l'on en retire; en jetant un peu d'alcool, il se forme une coagulation de la matière caséeuse. Ou bien on abandonne le lait à lui-même; il s'aigrit promptement dans les temps chauds, et l'acide coagule le caséum : un peu de vinaigre suffit aussi pour le coaguler. On met le caséum sur du papier brouillard, et l'on enlève l'eau par la pression. Toutefois, la matière caséeuse ainsi obtenue contient un peu de matière butyreuse; mais en traitant par l'éther on sépare la matière grasse, et l'on a le caséum dans son état de pureté.

Cette substance ainsi obtenue est molle, blanche, insoluble dans l'eau, et ressemble à l'albumine coagulée; on a même comparé, sous d'autres rapports, ces deux substances l'une à

SCD Lyon 1

l'autre, et les différences assignées jusqu'à présent sont très faibles.

La matière caséeuse se dissout dans les alcalis, dans les acides végétaux concentrés, dans les acides minéraux affaiblis. L'ammoniaque dissout très bien le caséum, tandis qu'elle ne dissout pas l'albumine. Les acides minéraux concentrés précipitent la matière caséeuse, la chaleur ne la coagule pas.

Dans le lait, elle se coagule par les acides; aussi quand le lait s'aigrit il y a coagulation, ce qui est dû à la formation d'un acide particulier, par suite de la réaction des élémens du petit-lait. Cet acide se forme promptement en été.

Les acides minéraux coagulent moins bien la matière caséeuse dans le lait que les acides végétaux, parce qu'ils forment une combinaison en partie soluble : aussi le précipité est moins abondant quand on aigrit le lait par ces acides, que quand on l'aigrit par les acides végétaux.

Le caséum, combiné avec un acide minéral, peut en être séparé par le carbonate de baryte, de chaux, etc.; il se fait une effervescence; c'est

SCD Lyon 1

l'acide carbonique qui se dégage. En traitant ensuite par l'eau, le caséum se dissout, forme une matière gommeuse qui se réunit en pellicules.

Le caséum, abandonné à lui-même, éprouve une putréfaction qui n'est pas repoussante. Cette putréfaction forme le fromage, matière un peu compliquée, et donne naissance à un acide, l'acide *caséique*, qui a besoin d'être encore étudié.

La matière caséeuse se distingue encore plus de l'albumine par sa composition, que par les caractères que j'ai indiqués.

100 parties de caséum contiennent. . . .
- 59,78 de carbone.
- 21,38 d'azote.
- 11,41 d'oxigène.
- 7,43 d'hydrogène.

On voit que le caséum contient beaucoup plus de carbone et d'azote que l'albumine ; et bien qu'on ne puisse pas se flatter d'avoir opéré sur des matières très pures, la différence n'en est pas moins réelle.

Une substance qui joue un rôle important dans

SCD Lyon 1

l'économie animale, et qui se trouve dans un liquide sécrété, est l'*urée*, principe caractéristique de l'urine.

L'urée est une substance azotée, blanche, cristallisant bien en lames carrées, oblongues, assez épaisses. C'est un exemple remarquable de cristallisation parmi les matières azotées; elle est de toutes les matières animales la plus azotée. Sa saveur est fraîche, un peu piquante et un peu urineuse; c'est elle qui donne à l'urine ses véritables caractères : elle se dissout dans l'eau, elle se dissout également très bien dans l'alcool, mais elle n'est pas soluble dans l'éther. Exposée à l'action de la chaleur, l'urée se décompose aisément, et se change pour ainsi dire en carbonate d'ammoniaque; c'est du moins la matière animale qui donne le plus de carbonate d'ammoniaque. Abandonnée à l'air dans une dissolution très étendue d'eau, elle se décompose et se change aussi en carbonate d'ammoniaque.

Lorsqu'on verse dans une dissolution d'urée de l'acide nitrique, il y a combinaison immédiate, et il se forme un composé que l'on a

SCD Lyon 1

nommé *nitrate d'urée*, et dans lequel l'acide et l'urée sont en proportions définies.

L'urée forme aussi une combinaison définie avec l'acide oxalique. On peut faire cristalliser le nitrate et l'oxalate d'urée; ces sels contiennent 1 atome d'acide et 2 atomes d'urée.

Pour obtenir l'urée, il faut évaporer l'urine jusqu'à consistance sirupeuse; on a un liquide noir dans lequel on verse de l'acide nitrique : il se forme un précipité de nitrate d'urée qui est coloré; on le recueille, on le presse entre des papiers absorbans, on le lave avec un peu d'eau, et on le presse de nouveau. On fait l'opération à froid; à zéro, on a des nitrates d'urée blancs. On traite par le carbonate de potasse, on évapore; on traite le résidu par l'alcool qui ne dissout que l'urée, et l'on fait cristalliser par l'évaporation de l'alcool.

L'urée présente un grand intérêt, parce qu'on est parvenu à la former de toutes pièces; c'est la première matière animale que l'on forme ainsi. Wôlher, en décomposant du cyanate d'argent par du carbonate d'ammoniaque, a obtenu de

SCD Lyon 1

l'urée dans la dissolution, et il a vu que l'urée résultait de la combinaison de

1 atome d'acide cyanique,
1 atome d'ammoniaque,
1 atome d'eau.

Prout a trouvé le même résultat par l'analyse. Ainsi l'urée n'est que du cyanate d'ammoniaque avec 1 atome d'eau ; elle doit donc être considérée comme un véritable sel. Cependant, une fois qu'on l'a formée, on ne peut pas en séparer les diverses parties, sans doute à cause de la présence de l'eau.

L'urée contient { 2 atomes de carbone. 2 atomes d'oxigène. 4 atomes d'hydrogène. 2 atomes d'azote.

Une autre substance que nous plaçons ici au nombre des matériaux immédiats des animaux, est la *matière colorante du sang*, qui a un emploi si important dans l'économie animale et dans les phénomènes de la respiration.

Cette matière colorante du sang peut être ob-

SCD Lyon 1

tenue de plusieurs manières. La plus simple est de laisser le sang en repos après en avoir séparé la partie fibrineuse; il se forme par le repos un dépôt de matière colorante.

Le sang, au sortir de la veine ou de l'artère, passerait à travers un filtre : les principes qui le constituent sont alors bien unis ou bien en dissolution; mais peu à peu la fibrine et la matière colorante s'en séparent, soit parce qu'il se forme de nouveaux composés, soit que, sous l'influence de la vie, la fibrine et la matière colorante fussent tenues en dissolution.

Quoi qu'il en soit, on obtient la matière colorante à peu près pure par le procédé que nous venons d'indiquer, et qui est dû à M. Brande. Mais comme le sang contient de l'albumine, la matière colorante en se séparant en entraîne toujours avec elle.

M. Berzélius a proposé un autre procédé pour obtenir cette matière pure; le meilleur est celui de M. Vauquelin.

Il traite le caillot du sang par l'acide sulfurique; il prend 4 parties d'acide qu'il étend de

SCD Lyon 1

8 parties d'eau, et il fait chauffer jusqu'à 50 ou 60° pendant plusieurs heures. Pourquoi cette action de la chaleur? c'est que la matière albumineuse peut être dissoute par l'acide un peu fort; de sorte que la matière colorante, qui n'est pas attaquée par l'acide ou qui résiste mieux, se sépare de la fibrine. Il filtre et sature ensuite l'ammoniaque : il se sépare une matière d'un rouge brun, qu'on lave jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne pas de précipité par l'eau de baryte.

La matière colorante obtenue par ce procédé se présente comme un précipité sans cohérence. Desséchée, elle paraît noire, et présente la cassure du jayet.

Elle se distingue par une couleur permanente qui est celle du sang; elle est insoluble dans l'eau; elle peut y être tenue en suspension, parce que sa densité diffère assez peu de celle de l'eau; elle finit cependant par se précipiter. Si on la fait bouillir avec l'eau, elle éprouve une espèce de coagulation, et alors la suspension n'a plus lieu, elle se précipite.

SCD Lyon 1

La matière colorante est insoluble dans l'alcool, dans l'éther; mais elle est soluble dans les acides, et dans l'acide sulfurique surtout. Elle se dissout encore mieux dans les alcalis.

Pendant quelque temps, on l'a considérée comme devant sa couleur au fer; aujourd'hui on est bien convaincu que la couleur est due à la composition particulière de cette substance, et qu'il en est de la matière colorante du sang comme des matières colorantes qu'on extrait des végétaux. La matière colorante, obtenue par le procédé de M. Vauquelin, étant brûlée, se détruit complètement, et après l'avoir incinérée on ne trouve aucun atome de fer, tandis qu'on en trouve beaucoup dans le liquide acide qui l'avait enlevée du caillot. Cette seule expérience prouve que la matière colorante ne doit pas sa couleur au fer. On supposait autrefois que le fer qui était dans le sang, et qu'on n'avait pas cherché à séparer, y était à l'état de sous-phosphate.

Quand on a une dissolution de matière colorante du sang, on ne peut accuser la présence du fer par aucun moyen. M. Berzélius avait conclu

SCD Lyon 1

de là que le fer y était à l'état métallique, parce qu'il savait, par les expériences de M. Rose, que lorsqu'il se trouve du fer dans l'albumine, il n'est pas précipité; mais si l'on met du chlore qui sépare l'albumine sous forme de flocons, on manifeste bientôt la présence du fer.

Nous remarquerons à cette occasion que beaucoup de matières animales albumineuses, et même la fibrine, ont la propriété d'empêcher la précipitation du fer par les agens ordinaires, à moins que le fer ne soit en grande quantité. C'est cette observation qui avait trompé sur la présence du fer dans la matière colorante.

Cette matière a la propriété de changer de couleur dans la respiration, et de passer du rouge foncé au rouge vif.

Il y a encore un principe immédiat des animaux, auquel on a donné le nom de *sucre de lait*, parce que c'est dans le lait qu'on le trouve. Quand le lait est aigri, et qu'on en a séparé la matière butyreuse et caséeuse, on a le petit-lait : c'est ce liquide qui, étant clarifié avec un blanc d'œuf, puis évaporé, donne des masses considé-

SCD Lyon 1

rables de sucre de lait. On le prépare dans les pays où il y a d'abondans pâturages, et particulièrement en Suisse. Cette substance est blanche et cristallise parfaitement; ses cristaux sont des prismes quadrangulaires, terminés par des pyramides à quatre faces. Elle sucre assez bien. L'eau en prend le dixième de son poids; l'alcool en prend très peu. Ce qui distingue ce sucre du sucre ordinaire, c'est qu'il se change en acide mucique par l'acide nitrique, au lieu de se changer en acide oxalique, et qu'il n'a pas la propriété de fermenter. Le sucre de lait ne renferme pas d'azote.

Après les corps dont je viens de parler, nous avons à examiner une classe nombreuse de substances, que l'on désigne par le nom de *corps gras;* mais heureusement, d'après l'étude que nous avons faite des corps gras dans l'analyse végétale, nous aurons peu de chose à en dire.

Les corps gras ne contiennent pas d'azote; ils sont formés de carbone, d'hydrogène, et d'un peu d'oxigène; ils sont presque tous composés de stéarine et d'oléine; par conséquent, traités

SCD Lyon 1

par les alcalis, ils se saponifient et se transforment en acides stéarique, margarique et oléique.

Mais parmi les corps gras il en est qui présentent des caractères particuliers.

La substance que l'on trouve dans la tête des baleines, le *blanc de baleine*, que M. Chevreul nomme la *cétine*, est fournie aussi par d'autres poissons : elle est dissoute dans leurs huiles. Il suffit d'employer la pression pour la purifier. On l'exploite en grand, parce qu'on en fait des bougies extrêmement belles. Cette matière n'est pas la stéarine ni l'oléine; en la fondant, elle cristallise très bien par le refroidissement; en la dissolvant dans l'alcool, elle cristallise également bien. Elle est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et l'éther.

100 parties de cétine contiennent. . . . . { 81,66 de carbone. 12,86 d'hydrogène. 5,48 d'oxigène.

Elle entre en fusion à 48 ou 50°. Elle brûle de la même manière que la cire, et est employée pour l'éclairage. La cire, la cétine et le suif donnent à peu près la même quantité de lumière,

SCD Lyon 1

et il n'y a de différence entre ces substances, quant à l'éclairage, que celles que le luxe y trouve. Le suif a une odeur peu agréable; il exige des mèches de coton plus fortes pour brûler; on a souvent besoin de couper ces mèches charbonnées; il tache les vêtemens : voilà les inconvéniens que le luxe lui reproche, et c'est pour cela qu'il le repousse; car relativement à la lumière fournie, il faut la mesurer, non sur la nature de la bougie, mais sur la plus grande quantité de matière qui aura été brûlée dans le même temps.

Indépendamment des propriétés dont nous venons de parler, la cétine se distingue encore par les résultats de sa saponification : elle donne les acides stéarique et oléique, et un produit particulier qui répond à la glycérine, en la traitant par la potasse.

L'*éthol* est un autre corps gras, insoluble, inodore, fusible à 50°. Il se distingue facilement, parce que les alcalis n'ont point d'action sur lui. Il est soluble dans l'alcool, et cristallise par le refroidissement.

SCD Lyon 1

La *butyrine* existe dans le beurre. En effet, le beurre, selon M. Chevreul, contient de la stéarine, de l'oléine et de la butyrine. On sépare la butyrine par l'alcool, parce qu'elle est plus soluble dans l'alcool que les deux autres substances; on emploie l'alcool faible. La butyrine est une espèce d'huile; sa densité est de 0,908. Elle ne se congèle qu'à zéro.

Quand on la saponifie, elle donne les acides stéarique et oléique, mais elle en donne encore trois autres : l'*acide butyrique*, l'*acide caproïque* et l'*acide caprique*. Il a fallu toute la sagacité et toute la patience de M. Chevreul pour parvenir à séparer ces acides qui forment des sels distincts. Ils sont tous les trois volatils, et se séparent des autres produits par la distillation. Ils sont liquides à la température ordinaire.

M. Chevreul a trouvé la *phocénine* dans l'huile de marsouin, de dauphin. Par la saponification, elle donne des produits analogues à la glycérine, de l'acide stéarique, oléique, et de l'acide phocénique.

M. Chevreul a extrait de la graisse de bouc

SCD Lyon 1

et de mouton une substance qu'il appelle *hircine*, et qui donne de l'*acide hircique*.

Enfin, M. Chevreul a trouvé, dans les calculs biliaires humains, une substance particulière qu'il a nommée *cholestérine*, laquelle forme l'*acide cholestérique*.

Nous aurions ici à considérer une classe de corps assez restreinte que l'on nomme *acides*; nous dirons seulement deux mots d'un acide qui est dans l'urine.

On trouve dans les urines l'*acide urique*, l'*acide rosacique*, et d'autres que nous ne nommerons pas. On forme même plusieurs acides en traitant les acides de l'urine par l'acide nitrique.

L'urine fraîche est transparente, mais elle dépose au bout d'un certain temps une matière qui tombe au fond du vase où on la reçoit; c'est une espèce de sable : c'est l'acide urique. Il ne faut que ramasser le dépôt pour avoir cet acide. Malheureusement cet acide se dépose dans la vessie et y forme des calculs. On trouve aussi l'acide urique dans les excrémens des oiseaux et dans ceux des serpens.

SCD Lyon 1

Pour obtenir l'acide urique pur, on ramasse le sable qui se dépose dans l'urine, ou l'on prend les calculs uriques de la vessie, et on les dissout dans la potasse; la dissolution s'en opère très aisément : on sature à peu près par la potasse; on blanchit par le charbon animal; on sature la liqueur par l'acide hydrochlorique, et il se forme un précipité abondant qui est l'acide urique. On le lave à l'eau froide, et il est dépouillé de toute matière colorante.

Dans cet état, c'est une poudre cristalline. Il est de nature animale, c'est-à-dire qu'il renferme de l'azote. Sa saveur est à peine sensible; il rougit, mais faiblement, les couleurs bleues. Sa dissolution dans l'eau est excessivement faible; il faut, d'après les expériences de Scheèle, 1720 parties d'eau froide pour dissoudre 1 partie de cet acide, et 1150 parties d'eau bouillante. En mettant une assez grande quantité d'eau dans l'urine, il n'y a pas de dépôt.

Cet acide se distingue par son insolubilité dans l'eau, sa solubilité dans l'alcool et dans les alcalis, comme la potasse, la soude, l'ammoniaque. Il

SCD Lyon 1

forme des combinaisons insolubles avec les acides métalliques.

Cet acide, soumis à la chaleur, se décompose en donnant du carbonate d'ammoniaque ; mais il se forme en même temps un acide particulier que l'on a nommé l'*acide pyrourique*.

Traité par l'acide nitrique, l'acide urique donne un autre acide qu'on appelle *acide purpurique*.

Dans nos leçons précédentes, nous avons nommé ou étudié à peu près tous les acides formés par le règne animal.

Voilà les principaux matériaux immédiats des animaux ; examinons maintenant les tissus et les liquides.

La première substance que nous aurons à étudier est le sang, liquide qui arrose toutes les parties des animaux, qui leur porte la nourriture, leur sert d'aliment.

Le sang, au moment où il sort des vaisseaux, est un liquide homogène, d'un rouge vermeil quand il est donné par les artères, et d'un rouge brun quand il est fourni par les veines. Il con-

SCD Lyon 1

tient principalement de l'albumine en quantité assez considérable, de la fibrine, et la matière colorante : les autres matières que l'on y trouve sont quelques sels, de l'urée, et quelquefois des matières grasses, mais passagèrement.

Les organes sécréteurs lui enlèvent les différentes substances qu'il contient, et qui nuiraient à la vitalité : telles sont les fonctions des reins, du foie.

La fibrine s'obtient facilement en agitant le sang qui se refroidit ; on obtient ensuite par le dépôt la matière colorante, et le liquide qui reste renferme la matière albumineuse.

Le caillot du sang est d'autant plus pur que le sang est plus liquide.

Le sang contient toutes les diverses matières qui sont dans l'urine, dans la bile, et toutes les matières qui sont sécrétées par différens organes. MM. Prévost et Dumas ont démontré qu'il y avait de l'urée dans le sang. L'urée est sécrétée lorsque le sang passe par les reins ; une expérience le prouve. En faisant l'ablation d'un des reins d'un chien, et en attendant la guérison pour

SCD Lyon 1

enlever l'autre, opération qui ne tue pas l'animal, comme il n'y a plus d'organe pour sécréter l'urée, le sang en contient beaucoup; l'animal en souffre, et finit par en mourir. Avant le retranchement des reins, le sang contenait très peu d'urée. Cette expérience démontre évidemment que le sang perd son urée dans les reins.

Les sels que l'on trouve dans l'urine se trouvent aussi dans le sang.

La stéarine, l'oléine, la cholestérine s'y rencontrent aussi; c'est le foie qui les sépare.

Nous ne nous arrêterons pas davantage sur cette idée extrêmement féconde, et nous passerons à l'étude d'autres substances.

Après le sang, nous avons à considérer les fluides des sécrétions, lesquels peuvent être distingués en deux espèces, les fluides alcalins et ceux qui ont une réaction acide.

La bile a une réaction alcaline; la salive, l'humeur de l'œil, les larmes sont de la première espèce.

L'urine, le lait, la sueur ont des caractères acides

SCD Lyon 1

La *bile* est une matière assez compliquée. Sa principale substance est une matière que M. Thénard a désignée par le nom de *picromel*, et qui se trouve dans la bile de la plupart des animaux. Sa couleur varie du jaune au jaune verdâtre; elle est comme la partie essentielle de la bile. On y trouve aussi de la *cholestérine*, matière grasse, inflammable, qui cristallise très bien, et qui forme dans la vésicule du fiel, et dans les canaux hépatiques des concrétions d'un volume quelquefois considérable. Alors elles amènent la mort.

La cholestérine existe dans le sang en petite quantité; elle est sécrétée par le foie. J'aurais dû vous parler de ses propriétés lorsque nous examinions les corps gras. Pour suppléer à cette omission, je dirai que la cholestérine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; qu'elle est fusible à 137° : les autres matières grasses sont fusibles à une température moins élevée. Elle n'est pas saponifiable.

La bile renferme la cholestérine, mais elle n'en fait pas la partie essentielle; c'est le picromel

SCD Lyon 1

qui caractérise la bile. Pour préparer le picromel, M. Thénard ajoute une certaine quantité d'acétate de plomb à la bile; il se forme un précipité de diverses substances, et il reste en dissolution le picromel; après avoir filtré la liqueur, il la précipite par le sous-acétate de plomb, et il décompose par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb se précipite, et le picromel reste.

M. Berzélius le prépare autrement. Il verse un peu d'acide sulfurique; il se forme un précipité jaune; il filtre; il ajoute une nouvelle quantité d'acide, et il obtient un précipité abondant. Il le lave, et le traite par le carbonate de baryte, de strontiane ou de chaux, pour enlever l'acide sulfurique; il traite enfin par l'alcool, et il a le picromel dans l'état de pureté.

Cette substance n'est pas azotée. Elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool; elle n'est pas soluble dans l'éther. Elle se combine avec l'acide sulfurique qui la précipite, comme vous venez de voir; mais elle forme deux combinaisons, l'une avec excès d'acide qui est insoluble, et l'autre neutre qui est soluble.

SCD Lyon 1

La bile renferme outre cela une petite quantité de carbonate de soude, qui lui donne la réaction alcaline.

Le picromel a la propriété de s'unir aux corps gras, aux huiles, et d'en favoriser la dissolution. C'est pour cette cause que la bile de bœuf est recherchée comme savon, parce que d'ailleurs elle n'attaque pas les couleurs, surtout les couleurs qui ne peuvent pas supporter le savon ordinaire.

La bile renferme toujours une autre matière que nous désignons par le nom de *mucus*, et qui la rend filante et épaisse. Le mucus peut être précipité par un peu d'acide nitrique (nous prenons ici pour type la bile de bœuf); c'est la paroi intérieure de la vésicule du fiel qui donne le mucus.

On donne le nom de *mucus* à plusieurs substances qui n'ont pas une nature identique, et qui en général sont gluantes et quelquefois liquides. On a donné le nom de mucus à la matière expectorée dans le rhume, à toutes les matières sécrétées par les membranes muqueuses;

SCD Lyon 1

tel est le mucus du nez. Toutes ces substances varient de nature, suivant les fonctions qu'elles doivent remplir. Le mucus est ordinairement employé à lubrifier les membranes qui le produisent ; cette matière, qu'elle soit liquide, épaisse ou visqueuse, ne se dissout pas dans l'eau et tombe au fond ; elle est transparente et on la sépare de l'eau en filtrant. C'est là le caractère le plus essentiel des mucus que nous puissions citer. Quand ces matières ont été desséchées artificiellement, en les mettant dans l'eau, elles se gonflent beaucoup sans se dissoudre.

La matière des mucus n'est pas coagulable par l'action de la chaleur ; elle est soluble dans l'alcool, quelquefois dans les acides ; d'autres fois elle est insoluble dans les acides et dans les alcalis. Jusqu'ici son caractère le plus important est son insolubilité dans l'eau.

On considère comme étant des mucus certaines parties solides des animaux : les poils, les ongles, les sabots, les cornes. Ce sont en effet des matières insolubles dans l'eau ; la corne s'y ramollit sans s'y dissoudre. L'analyse chimique

SCD Lyon 1

pourrait seule constater la ressemblance de ces substances avec le mucus; mais elle n'a pas encore été faite ; en attendant, on les considère comme étant des mucus fortement agrégés.

On peut obtenir le mucus contenu dans l'urine en la laissant reposer ; il se forme des flocons filamenteux de mucus qu'on peut séparer ; mais le meilleur moyen est de filtrer; le mucus reste sur le filtre.

Il faut distinguer le mucus du *pus*, qui est produit par l'altération des matières animales. Le pus se dissout dans l'eau, le mucus ne s'y dissout pas; voilà un caractère.

Dans l'œil il y a divers liquides, l'humeur vitrée, l'humeur aqueuse; l'eau fait les 0,98 de ces liquides qui contiennent un peu d'albumine, et des matières salines parmi lesquelles on remarque le lactate de soude.

On trouve presque partout le lactate de soude ; il y en a dans le sang, dans l'urine, dans tous les liquides que nous pourrions citer, dans les humeurs de l'œil, dans la sueur. Il peut être obtenu facilement, parce qu'étant déliquescent, il est très

SCD Lyon 1

soluble dans l'alcool. En traitant la matière musculaire par l'alcool, on en extrait du lactate. Si l'on broie le cristallin avec de l'eau, on a une dissolution qui donne quelque coagulation par la chaleur, et qui contient des sels au nombre desquels est le lactate.

Les liquides acides sont la transpiration, le lait, l'urine.

On croyait que la transpiration était acide par la présence de l'acide acétique; mais M. Berzélius attribue cette acidité à l'acide lactique. En recueillant quelques gouttes de sueur, il y a reconnu des chlorures de sodium et l'acide lactique. Il observe avec raison que la sueur exposée à la chaleur devrait perdre son acidité si cette qualité dépendait de l'acide acétique, tandis qu'elle ne la perd pas. La sueur renferme d'autres substances que des sels.

Le lait manifeste son acidité en y plongeant un papier teint avec le tournesol; ce papier rougit, et cette action est due à l'acide lactique. Le lait renferme la matière butyreuse, caséeuse, le sucre de lait, substances dont je n'ai pas besoin

SCD Lyon 1

On trouve cette substance dans l'*inula helenium*. On en prend la racine, on la fait bouillir dans l'eau, on clarifie par un blanc d'œuf, on évapore, et l'on abandonne au repos. L'inuline se dépose; elle a pour densité 1,356.

Cette matière a toutes les propriétés générales de l'amidon; mais voici en quoi elle en diffère : 4 parties d'eau chaude peuvent dissoudre 1 partie d'inuline; la dissolution est très claire et peut passer par le filtre; ainsi, à chaud, elle est beaucoup plus soluble que l'amidon. A froid, 100 parties d'eau en dissolvent 2 d'inuline. Elle ne donne pas de couleur bleue avec l'iode. Cette matière est nutritive.

Elle peut être convertie en sucre.

Depuis que M. Rose l'a extraite de l'aunée, on l'a trouvée dans un grand nombre de végétaux; dans l'angélique, les artichauts, etc. : elle est très répandue, et sert de nourriture à l'homme.

Nous voici arrivés à une autre substance qui joue un grand rôle dans la végétation, la gomme. Ce que l'on désigne ordinairement par ce nom est

SCD Lyon 1

une substance solide, se présentant en masses irrégulières, souvent arrondies, et ne prenant jamais aucune apparence cristalline. Cette matière peut se réduire en poudre ; sa cassure est celle du verre, *vitreuse*. Sa saveur n'est pas prononcée ; elle est douce, même un peu fade, et par cette saveur on la reconnaît aussitôt. Sa densité est de 1,316 à 1,482. A l'air, cette substance n'éprouve aucune espèce d'altération ; elle est cependant hygrométrique. Elle est soluble dans l'eau, et même en quantité considérable, et forme un liquide épais, filant, que l'on désigne par le nom de mucilage. C'est un caractère qui n'est offert ni par les matières sucrées ni par les matières amilacées.

La gomme est insoluble dans l'alcool. On met en évidence cette propriété, en versant une dissolution de gomme dans l'alcool : la gomme est précipitée, et l'alcool s'empare de l'eau.

Il n'y a, parmi les produits végétaux, que deux substances qui, étant traitées par l'acide nitrique, donnent de l'acide mucique ; c'est le sucre

SCD Lyon 1

de lait et la gomme. Quand une matière est traitée par l'acide nitrique, si elle ne donne pas de l'acide mucique, on peut dire qu'elle n'est pas de la gomme. Pour transformer la gomme en acide mucique, il ne faut pas mettre trop d'acide nitrique : employez 2 parties d'acide nitrique contre 1 de matière à traiter, et vous avez de l'acide mucique.

La gomme précipite par le sous-acétate de plomb, et forme un composé insoluble. Elle précipite le perchlorure d'étain, le nitrate de mercure; par l'acide sulfurique, elle est charbonnée, et donne un peu d'acide acétique. Par le chlore, elle est altérée comme la plupart des matières végétales, et donne, d'après l'assertion de M. Vauquelin, de l'acide citrique.

La gomme a aussi été analysée un assez grand nombre de fois. Selon les premiers résultats,

La gomme contient { 42,23 de carbone.
57,77 d'eau.

SCD Lyon 1

C'est-à-dire que l'oxigène et l'hydrogène sont dans des rapports à former l'eau.

D'après l'analyse de M. Berzélius,

La gomme contient { 42,682 de carbone. / le reste d'eau.

Le docteur Prout n'admet pas non plus d'hydrogène excédant les proportions de l'eau.

La gomme se trouve dans un grand nombre de végétaux : elle existe dans les racines de la mauve, de la guimauve, de la consoude, dans les ognons de lis, dans les tiges des arbres, particulièrement sous l'écorce, à travers laquelle elle transude. On la trouve également dans les feuilles, dans les fruits, dans les semences, comme dans la graine de lin.

Dans le commerce, on distingue plusieurs espèces de gommes : la gomme arabique, que l'on recueille sur un arbre de la famille des acacias, et qui croît en Égypte, en Arabie, au Sénégal. La gomme est une mauvaise nourriture pour l'homme. M. Magendie a observé qu'on tuait

SCD Lyon 1

un chien en le nourrissant de sucre, d'amidon, de gomme; ainsi qnand on dit que ces substances ou d'autres semblables servent de nourriture à l'homme, il faut entendre qu'elles sont mêlées avec des matières alimentaires.

La gomme du pays est donnée par le cerisier, l'abricotier, le pêcher..... Elle est moins estimée que les autres gommes : à poids égal, elle ne produit pas un liquide aussi mucilagineux.

Il y a une gomme particulière que l'on désigne sous le nom de *gomme adraganthe* : ses propriétés chimiques sont les mêmes que celles de la gomme qui vient d'être étudiée, mais elle a mérité d'en être distinguée par la manière dont elle se comporte avec l'eau.

La gomme adraganthe se présente sous forme de petits rubans opaques; elle a la propriété de rendre l'eau beaucoup plus mucilagienuse que la gomme arabique, que nous prenons ici comme type des matières gommeuses. Cette propriété, qui annonce déjà une différence, en amène une

SCD Lyon 1

autre. Si l'on met la gomme adraganthe dans l'eau froide, et qu'on la livre à elle-même, elle ne se fond pas, comme la gomme arabique ; elle se gonfle et devient des milliers de fois plus grosse que son premier volume. C'est en raison de cette propriété de se gonfler dans l'eau sans s'y dissoudre qu'on la distingue ; cependant on doit la considérer comme une variété des gommes, et non pas comme une espèce bien distincte. Son analyse n'a pas été faite. Elle avait reçu des noms particuliers qui n'ont pas été adoptés. On trouve cette gomme dans beaucoup de graines ; la graine de lin surtout en contient : en mettant cette graine dans l'eau, elle se gonfle considérablement.

On la trouve aussi dans le *salep*, matière que l'on avait considérée comme étant amilacée. Caventou a fait voir qu'il y a dans le salep plusieurs substances différentes ; mis dans l'eau, il se gonfle, et ses dissolutions par l'eau chaude sont semblables à celles des matières gommeuses.

SCD Lyon 1

On donne le nom de *ligneux* ou de *matière ligneuse*, au squelette des végétaux. Le *ligneux* est aux végétaux, ce que le phosphate de chaux est aux animaux; il forme la partie solide des végétaux; il reçoit une organisation, et constitue les fibres, les canaux dans lesquels les sucs circulent.

On considère cette matière comme une substance constamment la même et distincte, quoiqu'il y ait une grande différence entre les divers bois. En effet, qu'y a-t-il de semblable entre le chêne et le peuplier? Cependant, si l'on fait abstraction de leur organisation, et que l'on ne considère que leur nature chimique, on trouvera cette dernière toujours la même; en un mot, la partie solide sera ce que nous appelons du *ligneux*. Le bois de chêne, la paille, le chanvre, sont formés de cette substance.

Le ligneux ne se présente jamais à nous avec des formes déterminées ou cristallines; il est organisé, il a une texture particulière donnée par la végétation. Deux plantes différentes présente-

SCD Lyon 1

ront du ligneux avec une organisation différente. Il est insoluble, sans saveur, sans odeur, d'une densité qui serait fort différente si l'on prenait la densité apparente; mais quand on la prend avec l'attention de dessécher le végétal et d'exclure l'air et les matières étrangères, on trouve qu'elle est à peu près la même pour tous les végétaux. Le tableau suivant des densités du ligneux de différens arbres en fournit la preuve.

La densité du ligneux

du peuplier est égale à	1,48,
du tilleul.....	1,48,
du bouleau.....	1,48,
du sapin.....	1,46,
de l'érable.....	1,46,
du hêtre.....	1,53,
de l'orme.....	1,52,
du chêne.....	1,52.

Voilà des variations bien faibles, et qui peuvent dépendre de l'opérateur.

Ce tableau montre aussi que le ligneux pèse

SCD Lyon 1

une fois et demie autant que l'eau. Ces bois nagent pourtant sur l'eau ; c'est que, par l'organisation, le ligneux contient une infinité de cellules.

Le ligneux est insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides, les alcalis. Cette insolubilité le distingue de toutes les substances que nous avons vues.

Pour avoir la matière ligneuse pure, il faut prendre le bois, le laver, l'épuiser successivement par l'eau, l'alcool, les acides faibles, les alcalis faibles. Il restera encore ce que nous nommons la cendre ; mais on peut déterminer pour chaque bois la quantité de cendre qu'il donne en en brûlant une petite quantité : ainsi on peut tenir compte de cette augmentation dans la recherche des densités.

Non-seulement la densité montre que le ligneux est une matière identique dans tous les végétaux, mais l'analyse chimique le prouve d'une manière incontestable.

Voici le résultat des analyses que M. Thénard et moi avons faites. Sur 100 parties, il y a

SCD Lyon 1

Bois de fer. . . .	52,21	de carbone.
	47,79	d'eau.
Moelle de palmier.	51,56	de carbone.
	le reste	d'eau.
Écorce de chêne.	51,04	de carbone.
	le reste	d'eau.
Écorce de hêtre. .	52,22	de carbone.
	le reste	d'eau.
Liége.	64,94	de carbone.
	30,92	d'eau.
	4,06	d'hydrogène.

Mais le liége est une substance particulière dont M. Chevreul a fait connaître les principes constituans : c'est une substance qui approche des matières résineuses.

Écorce du bois de bouleau.	62,12	de carbone.
	34,00	d'eau.
	2,88	d'hydrogène.

Ainsi, cette écorce contient, comme le liége, une quantité d'hydrogène qui excède les proportions de l'eau.

Bois de bouleau.	52,38	de carbone.
	le reste	d'eau.

SCD Lyon 1

Fibre de palmier. { 53,40 de carbone. un petit excès d'hydrogène.

Le bois de sapin, contenant une grande quantité de matière résineuse, a donné de l'hydrogène en moins.

Paille. . . . . { 52 environ de carbone. le reste d'eau.

Buis. . . . . { 53,44 de carbone. le reste d'eau

Cormonna. . . . { 55 de carbone. le reste d'eau.

Hêtre. . . . . { 51,45 de carbone. le reste d'eau.

Chêne. . . . . { 52,55 de carbone. le reste d'eau.

D'après ces analyses, nous pourrons considérer le ligneux comme formé, terme moyen, de 52 de carbone et de 48 d'hydrogène, et d'oxigène en proportion pour donner de l'eau; et par matière ligneuse nous entendons le coton, l'écorce du chanvre, du lin, etc. Par ces détails, vous voyez que la matière ligneuse dans les différens végétaux est identique.

SCD Lyon 1

Le bois de chêne qui vient d'être coupé contient une quantité d'eau qui est considérable; elle est le tiers du poids total du bois, ou plus exactement sur 100 parties, il y a 37 à 38 parties d'eau.

Selon l'analyse, les bois desséchés devraient donner, quand on les carbonise, 52 parties de charbon sur 100; mais le charbon que l'on obtient par la combustion n'atteint jamais ce nombre : quand on carbonise, il se produit des substances qui emportent du charbon, et la plus grande quantité que Rumfort ait pu en obtenir est 43,3 parties sur 100 de bois.

Il est curieux de savoir si l'on doit obtenir plus de chaleur avec 100 parties de bois sec ou avec 52 parties de carbone : or, 100 parties de bois sec donnent, d'après Rumfort, une quantité de chaleur égale à 4314°, et 52 parties de carbone donnent, d'après M. Despretz, 4115° de chaleur; nombres qui ne sont pas très différens. Ainsi l'on peut dire que 100 kilog. de bois sec ne donnent pas beaucoup plus de chaleur que 52 kilog. de

SCD Lyon 1

carbone, ou qu'ils donnent une chaleur plus forte de $\frac{1}{20}$.

Le bois étant soumis à la distillation dans des vaisseaux clos, donne de l'eau, des gaz inflammables, une matière grasse et inflammable, composée d'une substance solide et d'une substance liquide; une huile qui donne de l'odeur aux autres produits, et un acide que l'on est parvenu à débarrasser de cette huile.

L'acide provenant de la distillation du bois est très fort: en le distillant une seconde fois, on l'obtient plus pur; cependant il a encore une saveur qui indique la présence de l'huile essentielle. On le combine avec de la craie: le goudron qui était en dissolution se sépare en grande partie; le reste ne peut se séparer de l'acétate de chaux, même par des cristallisations successives. Pour enlever ces dernières parties de goudron, il faut employer la calcination: mais la chaleur décompose l'acétate de chaux; il y aurait donc une perte considérable. On transforme le sel en acétate alcalin, en acétate de soude, par le sulfate

SCD Lyon 1

de soude qui opère un double échange ; l'acétate de soude reste en dissolution, le sulfate de chaux se précipite. On le sépare, on évapore jusqu'à siccité, on torréfie sur des plaques en fonte, et l'on a l'acétate de soude duquel on retire, par l'acide sulfurique, l'acide acétique.

Le ligneux peut être, comme l'amidon, converti en sucre par l'acide sulfurique. C'est à M. Braconnot que l'on doit la connaissance de ce fait. Il faut s'y prendre d'une autre manière que pour l'amidon ; en prenant l'acide sulfurique dans les mêmes proportions, on n'obtiendrait rien. Je suppose que l'on prenne du linge, de vieux chiffons; pour 24 parties de ce linge, il faudra mettre peu à peu 34 parties d'acide sulfurique : au bout d'un certain temps, il se produit une espèce de pâte ; il se produit aussi un acide particulier, qui est l'acide hyposulfurique, lequel se combine avec une matière végétale. On sature avec de la craie, après avoir dissous la masse dans l'eau ; on sépare le sulfate de chaux; on traite par l'acide oxalique, qui précipite ce

SCD Lyon 1

qui reste de la chaux. On n'a encore qu'une matière gommeuse ; toute matière gommeuse étant insoluble dans l'alcool, si l'on traite par l'alcool, elle se précipitera, et les acides resteront avec l'alcool.

Par ce procédé, on transforme le ligneux en gomme. Si l'on veut le transformer en sucre, il faut, après avoir versé l'acide sulfurique sur le linge, étendre la masse gommeuse d'eau, faire bouillir plusieurs heures, et l'on obtient un sucre qui ressemble absolument au sucre de raisin ou au sucre d'amidon.

Ce sucre éprouve la fermentation spiritueuse. Cette transformation ne peut être employée dans les arts; c'est un résultat sans importance, si on le considérait autrement que sous le rapport chimique.

L'acide nitrique agit aussi sur le ligneux, et donne de l'acide oxalique en abondance ; c'est même le ligneux qui, parmi les substances végétales, en donne en plus grande quantité.

Les alcalis faibles n'ont pas d'action sur le li-

SCD Lyon 1

gneux; mais quand on prend des alcalis très concentrés, de la potasse concentrée, par exemple, et qu'on fait chauffer le ligneux avec, il s'altère et se dissout. Cette dissolution est brune quand elle est exécutée à l'air; elle serait moins brune faite dans une cornue. Le ligneux en dissolution dans les alcalis n'a plus les mêmes propriétés; précipité par les acides et bien lavé, il se dissout dans l'alcool comme les résines. M. Braconnot a donné à cette substance le nom d'*ulmine*, parce qu'il pense qu'elle ressemble à une substance analogue à quelques produits végétaux, et que l'on trouve surtout dans l'orme.

IMPRIMERIE DE HUZARD-COURCIER,
rue du Jardinet, n° 12.

SCD Lyon 1

SCD Lyon 1

SCD Lyon 1

COURS

DE CHIMIE

I-2

40. 948

SCD Lyon 1