

COURS
DE CHIMIE.

COURS
DE CHIMIE,

PAR M. GAY-LUSSAC,

COMPRENANT

L'HISTOIRE DES SELS, LA CHIMIE VÉGÉTALE ET ANIMALE.

TOME SECOND.



Paris,

PICHON ET DIDIER, ÉDITEURS,
LIBRAIRES-COMMISSIONNAIRES, SUCESSEURS DE BÉCHET AÎNÉ,
QUAI DES AUGUSTINS, N° 47.

1828

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 magnésium.—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.

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, brome, 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.

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-

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

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

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.

En traitant de la même manière le sulfate de strontiane, vous aurez un monosulfure qui peut absorber l'oxygène 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 précédents.

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

cas où les métaux conservent de l'oxygène.

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

échange de base et formation de sulfure. Le cuivre perd son oxygène.

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 pourra pas se dissoudre dans un excès d'acide minéral. Lorsqu'il pourra se dissoudre,

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'oxygène 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.

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 proto-sulfure, d'une couleur chocolat foncée, et le deuto-sulfure 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.

12 COURS

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 *bi-hydrosulfates*. 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-

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 suppose 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.

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 bibydrosulfate de potasse, l'hydrogène de l'eau se combinant avec le soufre pour faire de l'acide hydrosulfurique, et son oxygène 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

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-

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 acre 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

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-

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

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 *bisulfure*.

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'oxygène, 5 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-

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'oxygène et 4 atomes de potassium.

Or, 3 atomes de potasse donnant 3 atomes d'oxygène 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'oxygène nécessaire pour faire 1 atome d'acide hyposulfureux et ceux que peu-

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.

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

conséquent 1 atome d'oxygène 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 avons 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.

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.

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'émetique 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-

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 chrome 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 chrome.

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-

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.

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

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 oxygène 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

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

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 hydro-sulfate 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

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

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. Quoiqu'il en soit, comme l'ammoniaque est une base qui ne prend pas d'oxygène, 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.

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 gêne 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.

On pourrait se servir de cette liqueur pour analyser l'air, puisqu'elle absorbe vivement l'oxygène.

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'oxygène : vous aurez enfin un mélange d'oxide de

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 dés-oxigénée 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

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 désoxygénée , 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 oxygène, 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

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

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 opéreriez dans une cornue de grès ayant

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.

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'oxygène, 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

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'oxygène 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

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'oxygène 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

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

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

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.

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-

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-

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.

Comme le soufre, le sélénium, il prend 3 atomes d'oxygène.

L'atome de chrôme est égal à 3,51819

Trois atomes d'oxygène 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 chrome 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'oxygène de l'acide chromique.

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 importants 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

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 chrome 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 chrome. 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

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

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

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.

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

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 oxygène, 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 hydro-sulfurique, donne une couleur rouge orangé.

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 niasse 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

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

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

étant des carbonates, le problème ne sera pas difficile à résoudre : en traitant un carbonate par l'acide nitrique ou l'acide hydrochlorique, on aura 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

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.

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.

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 passer 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-

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 servons,

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 rappelez 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 :

1 ^{er} groupe.	{ Un hydrosulfate saturé ne précipitera pas les sels à base de	{ potasse. soude. ammoniacque. baryte. strontiane. chaux. magnésie.

2 ^{ème} groupe.	} Un hydrosulfate saturé précipitera , au contraire, les sels à base de	}	alumine.
			manganèse.
			zinc.
			fer.
			cobalt.
			nickel.
			chrome.
			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 :

1 ^{re} division du 1 ^{er} groupe.	} Le carbonate de potasse ne précipitera pas les sels à base de	}	potasse.
			soude.
			ammoniaque.

2^{me} division
du 1^{er} groupe } Le carbonate de po-
tasse précipitera les } baryte,
sels à base de } 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 :

1^{re} division du
2^{me} groupe. } L'acide hydrosulfu-
rique ne précipitera } alumine.
pas les sels à base de } manganèse.
} zinc.
} fer.
} cobalt.
} nickel.

2^{me} division
du 2^{me} groupe. } L'acide hydrosul-
furique précipite les } chrome.
sels à base de } étain.
} antimoine.
} bismuth.
} plomb.
} cuivre.
} mercure.
} argent.
} platine.
} or.

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 *tartré* 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.

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 négatifs.

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.

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 soluble.

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.

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.

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.

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.

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 bicarbonates, puisqu'il se forme un bi-carbonate de magnésie, qui est très soluble. Mais si après

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

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, $\frac{1}{350}$ d'air, formé de 53 parties d'oxigène et 67 d'azote.

L'ammoniaque se comporte avec les sels de manganèse comme avec ceux de magnésie : elle

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

(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

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.

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.

COURS DE CHIMIE

SOMMAIRE.

Caractères des sels de cobalt. — De nickel. — De chrome. — 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

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

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.

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 chrome dans les acides sont d'un beau vert, d'un vert foncé.

Le chrome 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 chrome par le nitre à une chaleur rouge, la potasse s'empare du chrôme, et l'on obtient une dissolution de chro-

mate de potasse qui est jaune. Un demi-millième de chromate de potasse devient sensible dans l'eau.

L'oxide de chrome 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

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

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

8 COURS

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

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.

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

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

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.

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

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

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.

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 caséux, 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

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'oxygène est celui qui précipite l'autre. Si vous aviez une série de métaux rangés d'après leur affinité pour l'oxygène, 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.

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'épongé par la calcination.

Le platine étant peu avide d'oxygène, 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 avons 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,

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 pourrions entrer dans aucun détail physiologique concernant les végétaux, nous remettrons, à la fin de la Chimie végétale,

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'oxygène 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 éléments des végétaux sont soumis aux mêmes lois chimiques d'affinité que lorsque nous les examinons dans les minéraux.

Mais comme ils sont soumis à une autre force dont on ne voit, pour ainsi dire, que les effets et

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'oxygène 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 ;

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

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

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 éléments communs, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, 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 éléments des végétaux, que nous allons débiter.

Les anciennes méthodes d'analyse étaient très

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 éléments entrent dans une matière végétale, le mieux serait d'avoir séparément chacun de ces éléments. Cependant si, au lieu des éléments, 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'oxygène et de l'azote, et qu'on me propose d'évaluer la quantité de chaque principe : si je puis 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-

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'oxygène. 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 éléments des végétaux, le carbone en acide carbonique, l'hydrogène et l'oxygène 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

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

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-

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

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

se dégagera que de l'acide carbonique pur ; car l'hydrogène forme de l'eau avec l'oxygène 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 50 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 liège, 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-

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 oxygène 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

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 50 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

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

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.

