

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.

A MA VÉNÉRÉE GRAND'MÈRE,

A LA MÉMOIRE

DE MON FRÈRE.

ACADÉMIE
DE DOUAI.

FACULTÉ DES SCIENCES
DE LILLE.

THÈSES

NUMÉRO D'ORDRE
2.

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES;

PAR M. J. KOLB, INGÉNIEUR CIVIL.

THÈSE DE CHIMIE,

ÉTUDE SUR LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE THÉORIQUE
ET TECHNOLOGIQUE;

THÈSE DE PHYSIQUE,

ÉTUDE SUR LES CHANGEMENTS DE VOLUMES QUI ACCOMPAGNENT LES COMBINAISONS D'ACIDE
SULFURIQUE ET D'EAU,

Soutenues publiquement le 30 juin 1865, devant la Commission d'examen,
composée de :

MM. J. GIRARDIN, Président;
LAMY, } Examineurs.
CH. VIOLETTE, }

ACADÉMIE DE DOUAI.

FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.

Doyen, M. J. GIRARDIN, (O. *), correspondant de l'Institut.

Professeurs :

Mathématiques pures et appliquées.	MM.	GUIRAUDET.
Physique.		LAMY (*).
Chimie générale et appliquée		{ J. GIRARDIN (O. *).
		{ CH. VIOLLETTE.
Zoologie-Botanique.		C. DARESTE.
Minéralogie-Géologie.		GOSSELET.

THÈSE DE CHIMIE

POUR LE DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES.

É T U D E

SUR LA

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE THÉORIQUE ET TECHNOLOGIQUE.

ÉTUDE SUR LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE THÉORIQUE ET TECHNOLOGIQUE.

INTRODUCTION.

L'histoire scientifique de l'acide sulfurique comporte, à mon avis, deux grandes périodes.

La première part de l'époque indécise où ce corps a été découvert, ou plutôt a dû être rencontré par hasard dans une de ces mille opérations alchimiques dans lesquelles le soufre jouait un rôle si important.

Cette période, qui pourrait en quelque sorte s'appeler période empirique, n'admet guère qu'une simple et rapide description; car la science de la chimie n'existait pas; les manipulations de laboratoire et les procédés industriels, ou plutôt pharmaceutiques ne s'appuyaient sur aucune théorie; l'observation et le tâtonnement étaient alors les seuls guides du savant; aussi ne voyons-nous que quelques lents progrès espacés souvent par des centaines d'années, dans cette époque primitive que je terminerai aux premières années du siècle actuel.

Il en est tout autrement de la seconde période qui compte à peine 60 ans d'existence, et dont l'origine suit de bien près la création de la chimie nouvelle par

Lavoisier. Cette période est si féconde en découvertes théoriques, en discussions scientifiques, en heureux perfectionnements industriels basés sur l'application des études du laboratoire, que je suis amené à la partager en deux parties; l'une qui décrira cet édifice scientifique élevé pour ainsi dire en quelques années; l'autre qui traitera l'application à l'industrie des idées nouvelles; qui discutera les perfectionnements successifs de fabrication et les méthodes récentes qui peut-être, sont destinées à produire dans des conditions plus avantageuses cet agent chimique, que l'on peut sans crainte appeler le plus indispensable aux arts et à l'industrie.

ACIDE SULFURIQUE.

PREMIÈRE PÉRIODE.

§ 1.

Partie théorique.

« De tous les acides connus, nous dit M. Girardin, il n'en est pas qui présente autant d'intérêt, soit pour le savant, soit pour l'industriel, que l'acide sulfurique. Son énergie, bien plus puissante que celle de tous les autres composés du même genre, et surtout son bas prix, l'ont rendu l'agent le plus utile et le plus fréquemment employé de la plupart des arts qui, sans lui, manqueraient certainement des produits qui leur sont le plus indispensables. La fabrication des autres acides, de la soude artificielle, de l'alun, du chlore, du phosphore, des eaux gazeuses, des bougies stéariques; l'affinage de l'argent, le décapage du fer et d'autres métaux, la saccharification de la fécule, la dissolution de l'indigo, l'épuration de l'huile à brûler, la préparation de la garancine, le débouillage des peaux qu'on doit soumettre à l'opération du tannage, le blanchiment des toiles, et pour mieux dire, toutes les opérations des manufactures et des laboratoires, réclament son secours.

» Son histoire se lie donc d'une manière intime à celle de la science et de l'industrie et l'on peut considérer sa découverte comme le fait qui a le plus contribué à l'avancement des connaissances humaines et à l'accroissement des arts.

» Si l'on possédait, dit M. Dumas, un tableau exact des quantités d'acide sulfurique consommées annuellement dans divers pays ou à diverses époques, il n'est pas douteux que ce tableau présenterait en même temps la mesure précise du développement de l'industrie générale pour ces époques et pour ces pays. Cet acide était inconnu des anciens, et c'est sans doute à cette circonstance qu'il faut attribuer le peu de progrès qu'ils firent dans la carrière des arts industriels.

» Il est assez difficile de fixer l'époque précise à laquelle cet agent si puissant a été découvert. Il en est fait mention pour la première fois, mais en termes obscurs et ambigus dans les ouvrages d'Abou Bekr Alrhasès, mort en 940,

» Au treizième siècle, Albert-le-Grand le désigna sous les noms de *soufre des philosophes* et d'*esprit de vitriol romain*. Au milieu du quinzième siècle, Bazile-Valentin, célèbre alchimiste d'Erfurth et moine de l'ordre des Bénédictins, exposa parfaitement sa préparation; mais c'est Gérard Dornoeus qui décrivit le premier ses caractères, en 1570.

» Le procédé suivi dans l'origine pour obtenir cet acide, consistait à calciner dans une cornue du sulfate de fer, alors nommé *couperose* et *vitriol vert*. Comme l'acide

très-concentré qui se rassemblait dans le récipient, avait la consistance d'une huile, et que, d'ailleurs, on ignorait complètement sa nature, on lui donna le nom impropre d'*huile de vitriol*, et les noms de *rosée* et d'*esprit de vitriol*, quand il était étendu d'eau.

» La plupart des chimistes, à partir du seizième siècle, ont étudié cet acide, dont les propriétés si remarquables ne tardèrent point à recevoir d'utiles applications dans les arts. »

C'est à Stall qu'il faut reporter les premières notions sur la différence qui distingue l'acide sulfureux de l'acide sulfurique. Suivant ce chimiste, le soufre était composé de *feu fixé*, *terre inflammable* ou *phlogistique*, et d'acide *vitriolique*. Le soufre, en brûlant, laissait échapper ce principe sous forme de chaleur, de lumière, ou de feu libre, et l'acide vitriolique se manifestait alors dans toute sa pureté. Les travaux de Lavoisier et de Berthollet donnèrent la première idée exacte du phénomène de la combustion du soufre et de la formation accidentelle d'acide sulfurique qui s'y relie. D'après Lavoisier, « le soufre, en brûlant, absorbe la base de l'air vital, en sépare une grande partie de lumière et de calorique, et donne naissance à l'acide sulfureux ou sulfurique, suivant la proportion d'oxygène qu'il absorbe et suivant la manière dont on le fait brûler. Quoique la quantité absolue des deux corps simples qui entrent dans la composition des acides sulfureux et sulfurique n'ait pas encore été déterminée d'une manière précise et certaine, il n'en est pas moins démontré que leur proportion est différente dans chacun d'eux, puisqu'on peut les convertir l'un dans l'autre en leur retirant ou ajoutant l'un de leurs principes. L'acide sulfureux passe à l'état d'acide sulfurique en perdant une partie du soufre qu'il contient, ou en absorbant une portion d'oxygène qui lui manque. L'acide sulfurique devient sulfureux par l'addition du soufre ou par la séparation d'une portion d'oxygène. »

Berthollet, dans deux mémoires (1782 et 1789) sur l'acide sulfureux, découvrit le premier l'oxydation lente de l'acide sulfureux en présence de l'air et de l'eau.

Fourcroy et Vauquelier (1797) confirmèrent ce fait dans leur mémoire sur l'acide sulfureux et ses combinaisons.

En l'an 1806, Bergmann lut à la Société philomatique de Berlin un mémoire sur l'acide sulfurique, mémoire qui résume les tentatives faites jusqu'alors sur la détermination de sa composition.

J'extraits de ce travail les chiffres suivants :

D'après Lavoisier, l'acide sulfurique est formé de :

Soufre	69
Oxygène.	31

D'après Berthollet :

Soufre	72
Oxygène.	28

D'après Thénard :

Soufre	55,56
Oxygène. . . .	44,44

D'après Chenevix :

Soufre	51,50
Oxygène. . . .	38,50

D'après Tromsdorf :

Soufre	70
Oxygène. . . .	30

D'après Richter :

Soufre	42,05
Oxygène. . . .	57,95

D'après Bucholtz :

Soufre	42,05
Oxygène. . . .	57,05

Enfin, d'après Klaproth, 100 parties d'acide sulfurique de densité 1,850, sont composées de :

{ Soufre	31,05	}
{ Oxygène. . . .	42,09	}
Eau	25,06	

En 1811, Berzelius, dans son *Essai sur les proportions déterminées dans lesquelles se trouvent réunis les éléments de la nature inorganique*, assigne à l'acide sulfurique du sulfate de plomb la composition suivante :

Soufre	40,58
Oxygène. . . .	59,42

Depuis Berzelius, les perfectionnements des méthodes analytiques appliquées à la détermination des équivalents nous montrent de combien peu l'illustre chimiste suédois s'était écarté de la composition véritable de l'acide sulfurique. Les chiffres que nous admettons aujourd'hui sont :

Soufre	40,00
Oxygène. . . .	60,00

Leur exactitude se trouve confirmée par la décomposition de l'acide sulfurique anhydre en

2 volumes acide sulfureux ,
1 volume oxygène.

Voici donc l'acide sulfurique connu comme composition, connu dans la plupart de ses propriétés et ayant pris sa place dans la nouvelle classification chimique. Comme corps, le voici dégagé de ces idées erronées, de ces termes étranges qui l'escortaient jusqu'à la fin du XVIII^e siècle. Voyons maintenant rapidement son passé industriel, et esquissons à grands traits l'histoire d'une fabrication mystérieuse alors pour le fabricant lui-même, ce qui fait dire à Desormes en 1806 :

« Si l'on réfléchit à la série d'idées qu'il aurait fallu embrasser pour arriver au procédé actuellement en usage, et au peu de rapports de cette opération avec toutes celles connues, on trouvera bien heureux que le hasard ait en quelque sorte fait seul les frais de la découverte, et qu'on se soit ainsi trouvé, sans le savoir, en possession du seul procédé peut-être capable de fournir l'acide sulfurique par la combustion du soufre dans l'air. »

§ 2.

Partie technologique.

C'est encore dans l'ouvrage de M. Girardin que nous trouvons les plus complets détails sur l'historique de la fabrication de l'acide sulfurique. Voici ce que nous apprend ce savant :

« Le premier procédé mis en usage pour obtenir l'acide sulfurique consistait dans la distillation du vitriol ou sulfate de fer, dans des cornues de grès. Au commencement du XVII^e siècle, Angelus Sala ayant reconnu qu'il se forme de l'acide sulfurique par la combustion du soufre en vase humide, on ne tarda pas à adopter ce moyen dans les pharmacies; et, à cause de la forme des vases, on donna à l'acide ainsi produit, le nom d'*huile* ou d'*esprit de soufre par la cloche*. Longtemps après, sur le conseil de Lefebvre et de Lemery, on ajouta au soufre pour favoriser la combustion, une certaine quantité de nitre ou de salpêtre. C'est en Angleterre qu'on exécuta d'abord en grand le procédé de ces deux chimistes français. Un nommé Ward établit sur ce principe une fabrique à Richmond, près Londres. Les ballons dans lesquels on opérait avaient une grande capacité; quelquefois celle de 300 litres. On les plaçait sur deux rangs dans un long bain de sable, de manière que leurs cols fussent couchés horizontalement. Dans chaque col, où était placée une brique, un ouvrier déposait un mélange de soufre et de nitre qu'il enflammait;

puis il bouchait aussitôt le col avec un tampon de bois, et passait au ballon suivant qu'il chargeait de même; faisant de la sorte le tour du bain de sable. Revenu au point de départ, il rechargeait successivement les ballons d'un nouveau mélange. Les vapeurs résultant de la combustion agissaient dans l'intérieur des ballons: et l'acide sulfurique produit se dissolvait dans l'eau qu'on avait soin de mettre en certaine quantité avant l'opération dans chacun des ballons.

» Ce procédé, bien combiné dans son ensemble, exécuté par Ward sur une assez grande échelle, réduisit de beaucoup le prix de l'acide sulfurique, puisque de fr. 32,70 le kilogr. qu'on le vendait il tomba bientôt à fr. 6,20.

» C'est vers 1746 qu'on remplaça les ballons de verre par de vastes chambres de plomb, au centre desquelles on faisait rouler, sur un chemin de fer, un charriot supportant une large capsule plate en tôle, dans laquelle brûlait le mélange de soufre et de nitre. Cette importante amélioration, qui est un événement mémorable dans l'histoire des progrès de cette industrie, est due à deux anglais, Roebuck et Garbett; ils firent construire la première chambre de plomb à Birmingham, suivant les uns, à Prestonpans, en Écosse, suivant les autres.

» C'est de cette époque que le prix de l'acide étant tombé à 40 ou 50 centimes le kilogr., on put l'appliquer aux travaux d'une foule d'arts jusqu'alors demeurés stationnaires. »

Nous verrons dans la seconde partie de cette étude par quelles séries de modifications et de perfectionnements cet appareil a passé pour arriver à sa disposition actuelle.

ACIDE SULFURIQUE.

DEUXIÈME PÉRIODE 1805—1865.

CHAPITRE 1^{er}.

ÉTUDE DES DIVERSES THÉORIES SUR LES RÉACTIONS QUI SE PASSENT DANS
LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

§ 1.

Clément et Desormes. — Gay-Lussac et Dulong.

Jusqu'en 1805 environ, on s'était contenté pour se rendre compte du travail qui s'opérait dans les appareils producteurs d'acide sulfurique, de plusieurs théories vagues, dont l'inexactitude devait devenir évidente le jour où la chimie parlerait de proportions définies, et préciserait ses phénomènes par des chiffres.

Les uns attribuaient la formation de l'acide sulfurique à la haute température produite par la déflagration du nitre; les autres pensaient que ce nitre donnait la quantité d'oxygène nécessaire au complément de la combustion commencée par l'air. D'autres praticiens pensaient qu'il pouvait y avoir de l'eau décomposée, etc. MM. Clément et Desormes, dans un mémoire lu à l'Institut, le 20 janvier 1806, réfutèrent par le raisonnement et le calcul toutes ces opinions, et donnèrent en même temps, comme ils le disent eux-mêmes, la clef de la véritable théorie.

Suivant eux « du dégagement simultané d'acide sulfureux, de gaz *acide nitreux* (acide hypoazotique) de vapeur d'eau et d'une portion d'oxygène échappé à l'action du soufre, il résulterait que les gaz acides sulfureux et nitreux ne peuvent exister en contact, sans décomposition du second, et conversion du premier en acide sulfurique qui se condense. Après la première production d'acide sulfurique, il reste du gaz *oxyde nitreux* (bioxyde d'azote), de l'acide sulfureux et de l'air moins oxygéné. L'oxyde nitreux se convertira nécessairement en acide, qui sera de nouveau décomposé au profit d'une seconde portion d'acide sulfureux, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout cet acide ou l'oxygène atmosphérique, ou tous deux soient épuisés. »

Comme on le voit, MM. Clément et Desormes ne considèrent pas que l'eau soit nécessaire à la production de l'acide sulfurique; ils pensent néanmoins que son mélange avec l'acide qui est produit, opère le dégagement du gaz nitreux combiné avec cet acide, et lui permet de se combiner avec du nouvel acide sulfureux.

Il fallait appuyer du témoignage de l'expérience cette ingénieuse théorie ; les deux chimistes décrivent ainsi les essais qu'ils firent à cet effet :

« En mélangeant dans un vase transparent, les différentes substances que nous avons regardées comme essentielles à l'opération, nous pouvons voir si la succession des combinaisons est telle que nous l'avons conçue : c'est ce qui se vérifie en mettant dans un ballon de verre du gaz acide sulfureux, de l'air et du gaz oxyde nitreux. On voit l'oxyde rougir, s'étendre dans tout l'espace ; puis des fumées blanches comme des nuages roulent au travers du ballon et se déposent sur les parois en cristaux brillants et étoilés. La clarté succède à ces tourbillons épais d'acide sulfurique ; et si, à ce moment, on ajoute un peu d'eau, les cristaux d'acide se fondent avec grande chaleur, et le gaz oxyde nitreux, redevenant libre, se change de nouveau en acide rutilant ; et les mêmes phénomènes recommencent jusqu'à ce que tout l'oxygène atmosphérique soit employé, ou tout l'acide sulfureux brûlé.

» Les gaz restants sont bien ceux que nous avons cités dans nos conjectures ; car la couleur de l'acide nitreux paraît avec presque toute sa force première ; après l'opération complète, il n'y a plus d'odeur d'acide sulfureux, mais beaucoup d'azote et d'acide sulfurique onctueux sur les parois du ballon.

» Si dans cette combustion de l'acide sulfureux il y avait un trop grand contact entre l'eau qu'on ajoute et les gaz, soit par la grande agitation d'une petite quantité, soit par la présence d'une grande quantité d'eau, l'opération serait très-lente et incomplète, parce qu'il se formerait de l'acide nitrique liquide, qui, en conservant son état, aurait très-peu d'action sur le gaz qu'il faut brûler. »

La conclusion de Clément et Desormes est remarquable de clarté, de vérité, et résume en quelques mots le pas immense qu'ils firent faire à la théorie dont nous nous occupons.

« Ainsi, disent-ils, l'acide nitrique n'est que l'instrument de l'oxygénation complète du soufre ; c'est sa base, le gaz nitreux, qui prend l'oxygène à l'air atmosphérique, pour l'offrir à l'acide sulfureux dans un état qui lui convienne. »

On avait alors si peu d'idées nettes sur les oxydes d'azote, que l'opinion de Clément et Desormes fut généralement adoptée sans discussion, et l'on admit avec eux que le composé cristallin était formé d'acide sulfurique et de bioxyde d'azote.

Ce n'est qu'en 1816 que Gay-Lussac, en étudiant les combinaisons d'azote et d'oxygène (1), remarqua qu'en faisant passer des vapeurs nitreuses dans l'acide sulfurique concentré, il obtenait un composé cristallin parfaitement semblable à celui décrit par MM. Clément et Desormes. Il admit que ce composé renfermait de l'acide *pernitreux* (azoteux) et non du bioxyde d'azote, se fondant sur ce que l'acide sulfurique concentré n'absorbe pas sensiblement le deutoxyde d'azote, et sur ce que les cristaux, décomposés par l'eau, dans une atmosphère d'acide carbonique, dégagent des vapeurs rutilantes, ce qui n'aurait pas lieu s'ils renfermaient du deutoxyde d'azote.

(1) Annales de Chimie. tome I, 2^e série.

La même année, Dulong, dans ses « Observations sur quelques combinaisons de l'azote avec l'oxygène, » définit et étudia complètement l'acide *nitreux* anhydre (hypoazotique), il remarqua qu'il se combine, sans se décomposer, avec l'acide sulfurique concentré, et pensa que le composé cristallin décrit par Clément et Desormes n'était autre chose que cette combinaison.

§ 2.

MM. Gaultier de Claubry, — William Henry et Bussy.

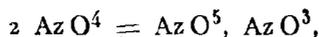
Cette question indécise parut en quelque sorte oubliée pendant une dizaine d'années, lorsqu'en 1826, le docteur W. Henry publia (1), l'analyse qu'il avait faite d'une masse de cristaux trouvés dans un tuyau de plomb d'une chambre d'acide sulfurique, et conclut que le composé était probablement formé d'acide sulfurique, d'acide *hyponitreux* (azoteux) et d'eau. L'attention des chimistes parut alors se porter de nouveau vers cet énigmatique produit : les opinions des Thénard, des Dumas, des Despretz, des Berzélius, étaient discordantes, et l'on sentait la nécessité d'apporter de nouveaux éléments à la discussion.

Presque simultanément, M. Bussy (2) et M. Gaultier de Claubry (3), publièrent leurs essais à cet égard.

M. Gaultier de Claubry établit d'abord la possibilité d'obtenir, sans l'influence de l'oxygène, une combinaison cristalline résultant de l'action de l'acide sulfureux humide sur l'acide hypoazotique liquide. Il remarqua que cette réaction était accompagnée de la formation d'une certaine quantité d'acide nitrique, et d'un dégagement d'azote, ou du moins d'un gaz qui possède ses propriétés négatives, et que je suis porté à supposer être du protoxyde d'azote.

M. Bussy, de son côté, obtint des cristaux semblables, en faisant passer de l'acide hyponitrique dans de l'acide sulfurique concentré, entouré d'une atmosphère d'acide carbonique. Ce procédé donnait également lieu à une formation simultanée d'acide nitrique, mais il ne se faisait aucun dégagement d'azote.

M. Gaultier, admettant avec Berzélius que l'acide hyponitrique est un composé d'acides nitrique et nitreux,



croit pouvoir affirmer que les deux acides qui forment l'acide hyponitrique se dissocient : l'acide nitreux se combine à une portion d'acide sulfurique, soit naissant, soit préexistant, et l'acide nitrique se réunit à l'eau et à l'excès d'acide sulfurique pour produire le liquide qui surnage les cristaux.

M. Gaultier démontre encore que les acides sulfureux et hyponitrique, bien secs,

(1) Ann. of Philos., 1826.

(2) Journal de Pharmacie, août 1830.

(3) Annales de Chimie, octobre 1830

n'ont aucune réaction l'un sur l'autre. A cet effet, il emploie ces deux produits liquéfiés et les mélange à basse température, sous l'influence de la pression atmosphérique : nous verrons plus loin qu'il n'en est plus de même lorsque le mélange est soumis à une certaine pression.

Enfin M. Gaultier nous apprend que la combinaison cristalline, tout en se décomposant partiellement par une élévation de température, se ramollit à 100° environ, se liquéfie à 200°, et distille au point d'ébullition du mercure.

Son procédé d'analyse est aussi élégant qu'ingénieux. Le dosage du soufre ne présentait aucune difficulté ; mais les éléments nitreux étaient plus difficiles à analyser. M. Gaultier imagina de placer au fond d'un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités un poids connu de cristaux. Il les recouvrit d'une épaisse couche de bioxyde de baryum et ajouta un peu d'eau. Celle-ci, après avoir traversé et humecté le bioxyde, arrivait au contact des cristaux et les décomposait. Les gaz, en traversant le bioxyde, formaient avec lui du nitrate de baryte. Le tout était bouilli avec de l'eau ; l'excès de bioxyde se décomposait, et l'eau contenait de la baryte, du sulfate et du nitrate de baryte.

Un courant d'acide carbonique ne laissait de soluble que le nitrate de baryte, qu'il était facile de doser et qui donnait le poids de l'azote.

L'eau était déterminée en mêlant les cristaux avec de la magnésie ; chauffant au rouge et faisant passer les gaz sur du cuivre porté au rouge, il se dégageait de l'azote et de l'eau. L'oxygène fut déduit par différence.

Ce procédé répété sur plusieurs échantillons donna en moyenne :

SO ³	64,08
Az O ³	24,42
HO	11,50

ce qui correspondrait à la formule :



tandis que M. W. Henry avait conclu de ses expériences la composition :



§ 3.

MM. De la Provostaye, — Baudrimont.

Nous voyons donc que les progrès scientifiques étaient loin de mettre fin à l'incertitude, et quatorze années se passèrent sans tentatives nouvelles sur l'étude du composé cristallin. En 1840, la question fut reprise par M. de la Provostaye. Le

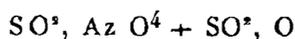
savant professeur constata que si les deux acides sulfureux et hypoazotique secs ne se combinent pas dans les circonstances ordinaires, la combinaison se fait parfaitement lorsque les deux liquides sont soumis, dans un tube scellé, à la pression que donne la tension de leurs vapeurs : néanmoins cette combinaison ne se fait pas sans une décomposition de l'un des éléments réagissants; comme l'annonce la formation d'un liquide verdâtre.

Voici donc un fait nouveau établi; ces cristaux peuvent se former sans l'intervention de l'eau comme partie constituante.

M. de la Provostaye en fit une série d'analyses, dosant l'azote par le procédé usité dans l'analyse organique, et il arriva, pour leur composition, aux chiffres suivants :

Soufre. . . .	27,18
Azote	11,79
Oxygène. . .	61,03

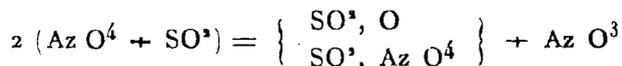
ce qui correspond exactement à la formule :



qui donne :

S ²	27,18
Az	11,96
O ⁹	61,86

Il explique ainsi la réaction qui a donné lieu à ce composé :

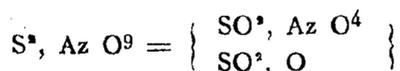


Le liquide vert, qu'il n'a pas analysé, serait donc composé d'acide azoteux combiné avec l'acide hypoazotique en excès. Il présente, dit-il, tous les caractères de celui qui a été observé par Dulong.

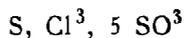
Les cristaux de M. de la Provostaye se dissolvent en toutes proportions et sans altération dans l'acide sulfurique concentré, en le colorant en jaune verdâtre; ils peuvent même distiller avec lui sans se décomposer.

La formule de ces cristaux est donc, d'après M. de la Provostaye : S² Az O⁹.

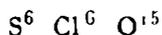
Il donne à ce composé le nom d'acide *azoto-sulfurique* et en groupe ainsi les éléments :



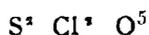
guidé par l'analogie que donne une combinaison toute semblable, découverte par M. Henry Rose et qui a pour formule :



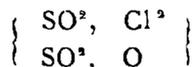
ce qui peut s'écrire :



ou bien :



ou enfin :

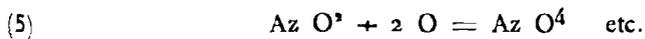
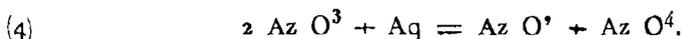
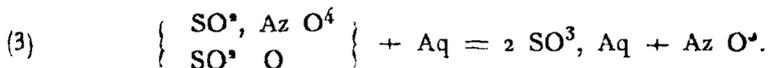
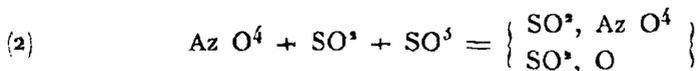
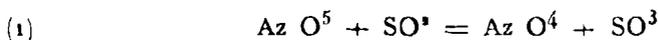


La formule admise, on est forcément amené à en déduire que, sous l'influence de l'acide sulfurique anhydre, l'acide sulfureux et l'acide hypoazotique secs se combinent sans décomposition. C'est ce que M. de la Provostaye a démontré; il a ainsi obtenu les mêmes cristaux sans qu'il y ait eu la moindre apparence de formation d'un liquide vert.

Les conclusions de ce savant travail sont celles-ci :

1° Les cristaux se forment en présence de l'acide sulfurique anhydre (ou concentré), et jamais autrement, l'eau les détruit toujours. Si, dans l'expérience ordinairement exécutée dans les cours publics, l'eau paraît indispensable à leur formation, c'est seulement en donnant naissance à l'acide sulfurique indispensable à la formation des cristaux. On obtiendrait ces cristaux avec bien plus de promptitude et en plus grande quantité, si dans cette expérience, on employait de l'acide sulfurique pour humecter les parois du ballon.

2° La véritable théorie de la fabrication de l'acide sulfurique serait celle-ci :



D'après cette théorie, la formation des cristaux devrait donc être une phase essentielle dans la fabrication de l'acide sulfurique, et si l'étonnement fut grand chez les chimistes, il le fut encore plus chez les industriels, habitués à considérer ce produit comme un accident rare, une *maladie* qui n'avait jamais lieu que lorsqu'il

y avait manque d'eau dans les appareils, et dont on n'avait jamais trouvé trace dans des chambres en bon fonctionnement.

M. Baudrimont expliqua alors que, si les cristaux ne se forment pas dans les chambres de plomb, c'est que ce composé n'existe qu'un instant à l'état moléculaire, les molécules étant détruites avant d'avoir eu le temps de s'aggréger.

§ 4.

MM. Peligot, — Barreswill.

En 1844, M. Peligot, dans une note lue à l'Académie, reprit cette question, fit remarquer qu'il n'y a jamais formation de cristaux dans les chambres, lorsqu'elles fonctionnent avec régularité, et rendit compte de ses études relatives à l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azotique à divers degrés de concentration.

L'acide azotique le plus concentré possible a pour densité 1,51. Il est immédiatement converti par l'acide sulfureux sec en une masse de cristaux; mais cela ne touche en rien à la fabrication, puisque l'acide dont on fait usage est toujours à un degré de concentration beaucoup plus faible.

L'acide qui marque 24 à 28 degrés au pèse-acide, donne des vapeurs rutilantes, et si l'action de l'air est soigneusement écartée dans l'ensemble des actions de l'acide azotique, de l'eau et de l'acide sulfureux en excès, le gaz qui se dégage de l'appareil est du bioxyde d'azote pur. Le même phénomène se produit avec des acides azotiques très-dilués, mais alors le concours de la chaleur est nécessaire à la réaction.

M. Peligot opérait en faisant passer le gaz dans des appareils à boules, où ce gaz barbotait dans le liquide.

J'ai, de mon côté, répété ces expériences, mais en faisant simplement passer l'acide sulfureux un peu au-dessus du niveau du liquide, ainsi que cela a lieu dans les appareils de l'industrie.

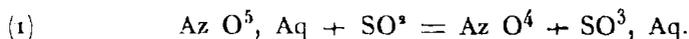
En faisant raser au contact de l'air et par un courant d'acide sulfureux, la surface d'un liquide contenant pour 100 parties d'acide sulfurique à 30°, depuis 4 jusqu'à 20 parties d'acide nitrique à 32°, j'ai obtenu immédiatement un dégagement d'acide hypoazotique avec coloration insensible verdâtre du liquide. Cette coloration a disparu au bout d'une heure environ, après laquelle le liquide avait pris une teinte un peu jaunâtre, par suite de l'absorption de l'acide sulfureux, et ne donnait plus signe de produits nitreux. Le même essai répété sur des acides à 35, 40, 45 degrés, m'a donné les mêmes réactions, avec coloration verdâtre de plus en plus intense, et disparaissant plus difficilement sous l'action prolongée de l'acide sulfureux. L'opération terminée, les traces de produits nitreux étaient de plus en plus sensibles, à mesure que le degré de l'acide sulfurique était poussé plus haut.

Cela tient certainement à la solubilité croissante de l'acide hypoazotique dans ces acides plus concentrés.

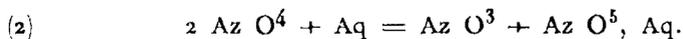
Pour un acide de 50°, le dégagement d'acide hypoazotique était accompagné sur les parois latérales du vase d'effervescences, que j'attribue à un commencement de production d'acide azotésulfurique. Pour un acide à 55°, la formation des cristaux se manifestait immédiatement. Pour un acide à 10°, il n'y a pas traces de vapeurs rutilantes, même par barbotage de l'acide sulfureux.

M. Peligot, dont le savant travail m'a inspiré l'idée des essais que je viens de décrire, M. Peligot, dis-je, admet et conclut que c'est l'acide azotique qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique, et l'éminent chimiste propose cette théorie universellement acceptée aujourd'hui :

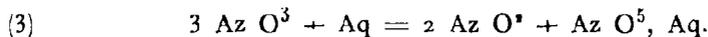
« L'acide sulfureux décompose l'acide azotique. Le premier se transforme en acide sulfurique, le second en acide hypoazotique.



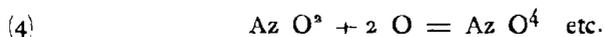
L'eau change ce dernier acide en acide azotique et en acide azoteux.



L'acide azoteux, sous l'influence de l'eau, devient à son tour du bioxyde d'azote et de l'acide azotique.



Le bioxyde d'azote, en contact avec l'air, reproduit de l'acide hypoazotique, que l'air retransforme en acides azoteux et azotique.



L'acide sulfureux agit donc d'une manière *incessante* et *exclusive* sur l'acide azotique constamment régénéré dans ces différentes phases de l'opération.

Récemment, enfin, M. Barreswill est venu formuler une nouvelle opinion sur la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique.

Il y a été conduit par la découverte d'un nouvel oxyde d'azote, auquel il donne le nom d'acide *pernitreux*, et qui aurait pour formule $\text{Az}^3 \text{O}^7$. M. Barreswill l'aurait obtenu par un mélange humide d'acide hypoazotique et de bioxyde d'azote, au contact de l'eau, et condensé par le froid. Ce mélange se décompose instantanément et donne :



§ 5.

Discussion des théories précédentes.

Nous posséderions aujourd'hui, comme les pages précédentes le font voir, un certain nombre de théories (j'en passe sous silence plusieurs autres peu sérieuses), et nous n'aurions, pour ainsi dire, que l'embarras du choix, si nous ne possédions actuellement des connaissances à peu près complètes sur l'existence, la formation et les réactions des oxydes d'azote.

A l'égard de ces composés, le dernier mot n'est certainement pas dit encore, et la chimie des radicaux polyatomiques paraît être appelée à compléter et à reformer encore les idées reçues de groupements et de substitutions moléculaires de ces corps.

Sans entrer dans ces conceptions encore toutes nouvelles, je pense néanmoins que l'état actuel de la science simplifie beaucoup la discussion de toutes ces théories, en permettant d'en éliminer un grand nombre.

Clément et Desormes se méprirent évidemment en considérant leur composé cristallin comme formé d'acide sulfurique, d'eau et de bioxyde d'azote. Nous savons aujourd'hui que l'acide sulfurique anhydre peut se combiner avec le bioxyde d'azote ⁽¹⁾, mais cette combinaison ne constitue pas les cristaux de Clément et Desormes; car ces cristaux, décomposés par l'eau, dans une atmosphère d'acide carbonique, dégagent des vapeurs rutilantes, fait inconciliable avec l'hypothèse admise. Gay-Lussac avait déduit de cette expérience que les cristaux étaient composés d'acide sulfurique et d'acide azoteux. Cette conclusion était inévitable à l'époque où l'on confondait l'acide hypoazotique et l'acide azoteux.

MM. William Henry et Gaultier de Claubry, par leurs analyses, semblent confirmer cette appréciation, mais ils ne font plus la confusion de Gay-Lussac, et assignent à l'acide azoteux sa véritable composition déterminée quelques années auparavant par Dulong.

La connaissance parfaite qu'ils avaient des éléments mis en jeu, et l'exactitude de leurs méthodes analytiques, donnent à leurs formules une valeur que n'avaient pas les appréciations précédentes; leurs résultats ont donc accès à la discussion.

Les cristaux en question, que nous appellerons désormais de leur nom actuel, l'acide azotosulfurique, seraient donc représentés :

Suivant M. Gaultier, par $5 \text{ SO}^3, 2 \text{ Az O}^3, 4 \text{ HO}.$

Suivant M. Henry, par $5 \text{ SO}^2, \text{ Az O}^3, 5 \text{ HO}.$

Suivant M. de la Provostaye, par $\text{S}^* \text{ Az O}^9 = \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^*, \text{ Az O}^4 \\ \text{SO}^*, \text{ O} \end{array} \right\}$

(1) Kuhlmann, 1830.

Au premier abord, ces trois résultats paraissent complètement inconciliables; mais en étudiant quelques propriétés de l'acide azotosulfurique, je crois avoir trouvé pourquoi ces savants expérimentateurs ont, dans des analyses parfaitement exactes, trouvé des interprétations si différentes.

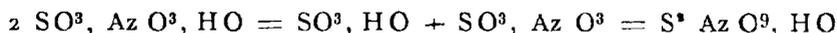
L'acide azotosulfurique auquel M. de la Provostaye assigne la formule $S^* Az O^9$, a la propriété de se dissoudre en toutes proportions dans l'acide sulfurique monohydraté à l'aide de la chaleur. « Plus la quantité d'acide sulfurique est minime, plus la masse est pâteuse et même visqueuse.

» On remarque même que lorsqu'on a opéré à 60° une dissolution saturée, le mélange se prend par refroidissement en masse cristallisée » (M. de la Provostaye). Ces cristaux nouveaux constituent probablement une combinaison d'acide azotosulfurique avec un ou plusieurs équivalents d'acide sulfurique monohydraté. J'ai même pu constater, dans des essais dont je vais parler plus loin, un fait plus singulier encore, c'est que l'acide azotosulfurique mêlé à de l'acide sulfurique bihydraté produit, sans qu'il y ait trace de décomposition, une masse visqueuse qui peut même prendre, si le mélange est convenablement proportionné, une consistance butyreuse.

De plus, il a paru depuis les travaux de M. de la Provostaye, un résultat nouveau et inattendu, que l'on doit aux études de M. Weber (1). Le chimiste allemand prépare les cristaux en faisant passer de l'acide sulfureux bien sec dans de l'acide nitrique au maximum de concentration. Les cristaux obtenus sont égouttés sur une pierre poreuse et exposés plusieurs jours sous une cloche au-dessus d'acide sulfurique concentré.

Il obtient également des cristaux par l'action de l'acide sulfureux humide sur l'acide hypoazotique, et aussi par celle de l'acide hypoazotique sur l'acide sulfurique monohydraté. Dans ces deux cas, dit-il, la purification est plus difficile.

Les analyses faites par M. Weber sur ces trois échantillons, lui donnent la formule :



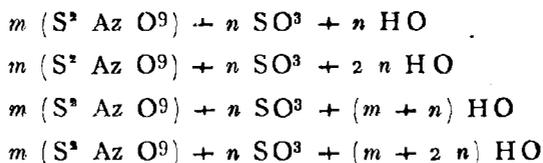
Il résulte de ceci que M. de la Provostaye en opérant sur les acides sulfureux et hypoazotique secs, ne pouvait évidemment obtenir qu'un produit anhydre, $S^* Az O^9$, solide cristallisé.

M. Weber, opérant par voie humide, obtient son hydrate, $S^* Az O^9, HO$, solide cristallisé.

Enfin, cet hydrate obtenu par le procédé de M. Weber peut, sans décomposition, donner avec l'acide sulfurique monohydraté et bihydraté, un composé nouveau solide.

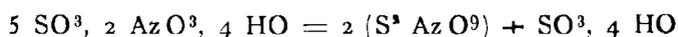
(1) Bericht der Akad. der Wissensch. zu Berlin, 1862, page 121.

On peut donc obtenir des composés cristallins solides qui seraient ainsi composés :



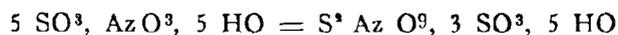
Partant de cette hypothèse que l'expérience rend assez vraisemblable, examinons les formules de MM. Gaultier et W. Henry.

La formule de M. Gaultier peut se dédoubler ainsi :



soit $2 (\text{S}^3 \text{Az O}^9, \text{HO}) + \text{SO}^3, 2 \text{HO}$

et celle de M. William Henry :



Tous ces travaux semblent donc prouver que l'acide azotosulfurique est un composé anhydre, susceptible de s'hydrater et de s'unir sans décomposition avec un nombre inconnu d'équivalents d'acide sulfurique monohydraté et même bihydraté, et de former, dans ces circonstances, des composés nouveaux solides et cristallins.

L'étude de ce corps n'est encore qu'à son enfance : il y aurait un travail fort intéressant à faire sur les combinaisons précitées possibles, et sur leurs caractères distinctifs. Dans cette étude pourraient entrer tous les composés que donnent les réactions examinées par M. Kuhlmann, entre l'acide sulfurique anhydre et tous les oxydes d'azote, ainsi que l'acide nitrosulfurique, SO^2 , Az O^2 , de M. Pelouze.

L'acide azotosulfurique peut intéresser l'industriel à un point de vue; c'est à celui de sa solubilité dans l'acide sulfurique plus ou moins concentré, qui pourrait entraîner à l'état de dissolution, hors des appareils, les éléments nitreux qu'il est si important d'y conserver.

J'ai voulu éclaircir cette question, négligée, je crois, jusqu'ici. A cet effet, j'ai préparé par la méthode de M. Weber, c'est-à-dire par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide nitrique monohydraté, le produit cristallin qui, quelle que soit sa formule, peut se produire par une réaction semblable dans les chambres de plomb.

Ce produit est parfaitement soluble sans décomposition dans les acides marquant 66, 63, 60 et 55 degrés aréométriques, et leur communique une teinte jaune qui devient cependant un peu verdâtre pour l'acide à 55°. Lorsque l'acide marque 53°, la décomposition est douteuse; à partir de 50°, elle se dessine franchement.

Il y a donc stabilité parfaite lorsqu'on dissout dans l'acide sulfurique à un ou

deux équivalents d'eau; stabilité contestable pour l'acide trihydraté. Il est à remarquer que Gay-Lussac avait observé que les vapeurs nitreuses (acide hypoazotique) ne se condensent dans l'acide sulfurique que lorsqu'il marque au moins 58°.

Revenons aux théories discutables sur la formation de l'acide sulfurique. Elles se réduisent à trois; ce sont celles de MM. de la Provostaye, Peligot et Barreswill.

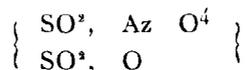
La théorie de M. Barreswill repose, comme je l'ai dit, sur l'existence, encore douteuse pour beaucoup de chimistes, d'un composé $Az^3 O^7$ fort instable et qui se décompose spontanément ainsi :



Je ne vois pas sous quel point de vue cette théorie peut présenter des résultats nouveaux. Que nous jetions dans un milieu d'oxygène et d'eau le composé $Az^3 O^7$ de M. Barreswill ou l'acide hypoazotique de M. Peligot, nous retombons toujours forcément sur une même formation finale d'acide azotique, et nous sommes ramenés à la théorie de ce dernier savant. Il ne reste donc à mettre en parallèle que les idées de M. de la Provostaye et celles de M. Peligot.

Tous deux admettent un même point de départ : l'acide azotique oxydant à ses dépens l'acide sulfureux et se transformant en acide hypoazotique. C'est sur le rôle de ce dernier acide que les deux chimistes vont maintenant différer.

M. de la Provostaye le combine à l'acide sulfureux et à l'acide sulfurique formé :



et les choses en resteraient là, si l'action de l'eau ne venait immédiatement détruire la combinaison et régénérer finalement de l'acide azotique.

M. Peligot, au contraire, considère cet acide hypoazotique naissant comme immédiatement dédoublé par l'eau, sans passer par une réaction intermédiaire.

On pourrait, il me semble, concilier ainsi ces deux hypothèses :

La première réaction donne dans les deux cas :



Voici donc de l'acide sulfurique formé, qui va, pour ainsi dire, avoir à choisir entre deux combinaisons où il peut entrer :

L'une, SO^3, Aq , combinaison stable, énergique, de deux corps doués des plus grandes affinités; l'autre, $SO^3 (SO^2, Az O^4)$, composé instable que l'eau va instantanément détruire.

Dans les appareils industriels, où l'eau est sans cesse offerte aux éléments en

action, le choix n'est certainement pas douteux; et il me paraît difficile d'admettre que, soumis à deux attractions, l'acide sulfurique cède à la plus faible d'abord, fût-ce même d'une façon passagère et transitoire.

Les réactions de M. Peligot me paraissent donc être les seules qui se passent dans les appareils manufacturiers; mais il est évident que si l'on y fournit une quantité d'eau insuffisante, les premières portions d'acide sulfurique vont s'en emparer, et lorsque l'élément aqueux ne viendra plus se présenter à l'acide sulfurique formé, plus rien ne s'opposera à ce que les parties constituantes de la combinaison SO^3 , (SO^2 , Az O^4), se trouvant sans obstacle en présence, le produit cristallin se forme.

La théorie de M. Peligot est donc celle que j'adopterai pour expliquer les phases de la fabrication industrielle de l'acide sulfurique, et si je suis porté à croire que M. de la Provostaye s'est peut-être laissé aller à donner à la formation, toute spéciale, de l'acide azoto sulfurique un rôle trop absolu et trop général, je pense néanmoins que les chimistes doivent à ce savant un juste tribut d'admiration pour les remarquables travaux qui ont jeté un jour tout nouveau sur un produit jusqu'alors mal défini et mal connu dans sa nature et ses propriétés. Les manufacturiers, de leur côté, peuvent tirer de son œuvre de patience et de science, les plus utiles renseignements sur les moyens d'éviter ou d'arrêter l'action de ce produit, non-seulement dangereux pour leurs appareils, mais encore dont la présence, souvent ignorée dans l'acide lui-même, peut être nuisible jusque dans les applications industrielles de cet acide.

CHAPITRE III.

DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS USITÉS POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

§ 1.

Procédés employés jusqu'en 1840 environ.

L'acide sulfurique n'entra, en réalité, dans le domaine de l'industrie qu'après que Roebuck et Garbett eurent imaginé de le fabriquer dans des appareils de plomb (1746).

Vingt ans après, l'anglais Holker introduisit en France ce procédé, et construisit à Rouen le premier appareil de ce genre.

Nous trouvons dans le *Dictionnaire technologique* (1822), une intéressante description de cet appareil.

« Dans une chambre doublée de plomb, de 120 à 240 mètres cubes de capacité, on lançait un charriot de fer plein de soufre enflammé et dont la combustion était aidée par un mélange de 12, 15 et même 20 p. % de nitre. Quand on supposait la combustion terminée et l'acide suffisamment condensé dans quelques pouces d'eau qui couvraient le fond de la chambre (quelques fabricants injectaient durant le cours de l'opération, de l'eau au travers d'une pomme d'arrosoir, à l'aide d'une pompe foulante), on ouvrait la porte par laquelle le charriot avait été introduit; on le retirait pour vider le résidu, (que l'on a d'abord jeté, quoiqu'il contînt encore 25 à 30 p. % du soufre échappé à la combustion et du sulfate de potasse; plus tard on l'utilisa en partie dans la fabrication de l'alun); on rechargeait la capsule de soufre et de salpêtre et l'opération était recommencée. L'acide obtenu dans la chambre et évaporé dans des bassins de plomb jusqu'à ce qu'il marquât 50 degrés à l'aréomètre Beaumé, était concentré dans des cornues de verre rangées par 20 ou 40, en double ligne, dans un même bain de sable, chauffé par un seul foyer de toute la longueur de cette galère; la concentration y était poussée jusqu'à ce qu'il fût impossible d'enlever plus d'eau à l'acide, que l'on obtenait alors comme aujourd'hui, à 66° Beaumé; ce qui équivaut à 1,845 de densité. L'ensemble de ce procédé, modifié de diverses manières par quelques fabricants, donnait 150 à 200 d'acide sulfurique à 66° par cent de soufre brûlé; et encore, arrivait-il souvent, que ces opérations grossières manquaient totalement. »

Un premier perfectionnement est dû à De la Folie, membre de l'Académie des Sciences de Rouen. Il conseilla, en 1774, de substituer une injection de vapeur à l'arrosage d'eau qu'on opérât dans les chambres de plomb.

Vers 1810, Jean Holber, petit-fils de celui dont nous avons parlé, fut l'auteur d'une heureuse innovation qui consistait à supprimer les charriots et à installer, dans le voisinage de la chambre, un fourneau immobile où se faisait une combustion continue de soufre et de salpêtre. La plaque sur laquelle le soufre était étendu, se chauffait par un foyer extérieur, et la combustion du mélange de 100 kilogr. de soufre avec 10 à 12 de salpêtre, pouvait être réglée et alimentée par une petite porte que l'on ouvrait de temps à autre.

Un trou pratiqué à deux pouces au-dessus du niveau du soufre, donnait constamment accès à l'air extérieur; et une cheminée élevée à l'autre extrémité de la chambre, déterminait un tirage, qui entraînait fréquemment des gaz acides non condensés. Ces gaz, dans les temps humides surtout, retombaient à quelque distance des fabriques, et y détruisaient, dans un rayon assez étendu, toute végétation.

On laissait dans la chambre une hauteur de quelques pouces d'acide, et au fur et à mesure de la fabrication, on en soutirait une quantité correspondante à celle fabriquée, et on la concentrait dans des galères de cornues en verre. On obtient de cette façon, pour 100 de soufre, 250 à 260 d'acide à 66°.

Quelques auteurs attribuent à Chaptal l'idée première de cette fabrication par procédé continu, dont les immenses avantages paraissent n'avoir été reconnus que bien lentement; car en 1833 M. Gaultier de Claubuy écrivait à ce sujet : « L'expérience n'a pas encore prouvé si ce procédé est plus avantageux : il paraît probable cependant, qu'il doit finir par l'emporter quand il aura été mieux étudié. »

Cette innovation fut bientôt suivie de l'application des vases de platine à la concentration de l'acide; puis Clément et Desormes, en France, M. Grauvelle, à Bruxelles, modifièrent la forme des fours de combustion du soufre.

On substitua ensuite, au mélange de soufre et de salpêtre, des mélanges d'acide nitrique et de mélasse ou de fécule, dans des marnites chauffées par le soufre enflammé. L'acide hypoazotique et le bioxyde d'azote se rendaient dans les chambres, et on extrayait l'acide oxalique du résidu de cette opération.

Plus tard, on imagina de placer au-dessus du four à soufre une patère en fonte, contenant un mélange de 20 kilogr. salpêtre et 16 kilogr. d'acide sulfurique à 64°. Ce mélange fournissait des vapeurs d'acides azotique et hypoazotique; on substitua ensuite au salpêtre le nitrate de soude, plus économique; enfin, il y a une trentaine d'années environ, on essaya de faire couler directement l'acide nitrique sur des cascades en poterie placées dans l'intérieur de l'appareil. En même temps, on imagina de faire suivre la chambre où se passait la réaction, de plusieurs chambres plus petites, destinées à recueillir les acides qui avaient échappé à la condensation dans la grande chambre.

On donna au sol de ces chambres des hauteurs différentes qui permettaient de faire passer l'acide de la dernière chambre jusque dans la première. Ce système, décrit par MM. Payen et Cartier, porta jusqu'à 300 kilogr. la quantité d'acide sulfurique à 66° fourni par 100 kilogr. de soufre.

Le rendement théorique étant 306,50, on croyait être parvenu à tout ce que l'industrie permet d'obtenir de plus parfait comme résultat; mais on ne tenait pas assez compte de la proportion d'acide nitrique nécessaire pour arriver à ces chiffres, et la théorie de M. Peligot est venue montrer aux praticiens que c'est vers ce point important que leurs essais de perfectibilité devaient se porter.

Cette théorie semble en effet établir, pour la fabrication industrielle ce fait : que si l'on verse dans un appareil, au début de sa marche, une quantité donnée d'acide nitrique, cette quantité devra indéfiniment se régénérer au milieu des réactions où elle ne joue, en définitive, que le rôle de véhicule d'oxygène atmosphérique.

Si, en réalité, cette solution rigoureuse est impossible, les tendances de progrès sont aujourd'hui portées vers l'utilisation la plus complète de ce coûteux auxiliaire. Le problème actuel consiste non-seulement à utiliser tout l'acide sulfureux obtenu et à l'utiliser le plus économiquement possible, mais aussi à retenir dans les appareils tous les produits nitreux qui pourraient s'en échapper, soit à l'état gazeux, soit en dissolution.

Je vais donc tâcher, en décrivant les appareils actuels, d'indiquer comment on

arrive à ces résultats, et je subdiviserai cet exposé en quatre parties, qui sont les suivantes :

- 1^o Production de l'acide sulfureux ; — 2^o Oxydation de l'acide sulfureux ; —
- 3^o Condensation des gaz perdus ; — 4^o Concentration de l'acide.

§ 2.

Production de l'acide sulfureux par le soufre.

La combustion du soufre a été jusqu'en 1860 la source d'acide sulfureux la plus usitée en France. Aujourd'hui quelques manufacturiers emploient encore ce métal-loïde, parce qu'il a l'avantage de donner un acide d'une certaine pureté, souvent recherché pour des applications spéciales.

Le soufre de Sicile que l'on emploie a pour densité 2,03. Il repose sur des bancs de gypse et se trouve quelquefois associé à du calcaire et à de l'argile. On y trouve souvent des apparences de cristallisations confuses et enchevêtrées. Une première distillation sur place modifie sa densité, qui devient 1,99, et cette distillation augmente assez sa pureté pour ne plus lui laisser que 0,03 à 0,04 de matières étrangères. C'est le soufre ainsi purifié grossièrement qu'emploient les industriels.

Le soufre s'enflamme à l'air, comme on le sait, à une température de 250 degrés environ. La température de sa flamme me paraît être comprise entre 400 et 500 degrés (fusion de l'antimoine).

On brûle le soufre, soit dans des fours avec sole en maçonnerie ou en fonte, soit dans des cornues de fonte. On avait essayé d'utiliser la chaleur produite par la combustion du soufre dans des fours, pour chauffer la chaudière à vapeur qui alimente les chambres; mais on a dû renoncer bientôt à cette économie de combustible, par suite des altérations que les gaz font subir à la tôle des chaudières.

L'emploi des cornues de fonte me paraît préférable, et voici pourquoi : la conductibilité de la fonte pour la chaleur évite dans les foyers une accumulation de calorique que présentent souvent les massifs de briques, d'où résulte une distillation de soufre et un entraînement de fleurs de soufre dans les chambres. La fonte employée à cet usage n'est pour ainsi dire pas attaquée et peut fournir des appareils d'une longue durée.

Quel que soit le système adopté, les praticiens admettent généralement une surface de 1 mètre carré pour 100 kilog. de soufre à brûler par vingt-quatre heures.

L'air entre dans les foyers par les portes de chargement, placées à quelques centimètres au-dessus du niveau du soufre enflammé. On comprendra sans peine que ces portes se trouvant à la partie antérieure des appareils, il y a tout avantage à donner à ceux-ci le moins de profondeur possible; au cas contraire, le soufre placé

au fond du foyer pourrait ne recevoir qu'une quantité insuffisante d'oxygène, et distillerait sous forme de fleur de soufre.

Par la même raison, il est bon de subdiviser l'appareil en plusieurs compartiments ayant chacun sa porte spéciale. En les chargeant successivement à des intervalles de temps égaux et rapprochés, on obtient dans les chambres un dégagement uniforme d'acide sulfureux.

Quelque lente que soit la combustion, les gaz emmènent toujours avec eux une partie des cendres abandonnées par le combustible; aussi est-il prudent, pour en empêcher l'entraînement dans les chambres, de faire déboucher les divers compartiments producteurs d'acide sulfureux dans une vaste chambre en maçonnerie, où le courant général se ralentissant, les particules solides entraînées tombent par suite de cette perte de vitesse.

J'ai pu constater que, lorsque des appareils producteurs à peu près ainsi construits sont réglés avec soin, il n'échappe à la combustion que 0,003 de soufre, qu'il n'y a jamais trace de fleur de soufre, et que la proportion de cendres assignée par l'analyse se retrouve presque intégralement dans l'appareil de combustion.

Il y a, dans la combustion du soufre, non-seulement à éviter le manque d'oxygène, mais aussi à se garer d'une introduction surabondante d'air dans les chambres, ce qui détermine une perte d'acide sulfureux entraîné avec l'air excédant, en même temps qu'une utilisation incomplète de la capacité des chambres. Il faudrait, en quelque sorte, pour arriver à la perfection, que le soufre brûlât sans traces de distillation, et que l'air sortant des chambres ne contînt que des traces d'oxygène.

M. de Hemptine, à Bruxelles, aidé des conseils de M. Stass, est arrivé sous ce rapport à de remarquables résultats. Dans ses appareils, l'ouverture par laquelle entre l'air qui doit produire la combustion du soufre, étant réglée d'une manière convenable, il ne pénètre dans la chambre qu'un mélange d'acide sulfureux et d'air fort appauvri en oxygène. Mais un tuyau qui prend de l'air frais à la partie inférieure de l'atelier, vient déboucher dans la chambre de plomb, près de l'ouverture où arrivent les vapeurs, et fournit, au moyen de registres bien disposés, la quantité supplémentaire rigoureusement nécessaire. Ce qui le prouve, c'est que l'analyse des gaz des cheminées, faite plusieurs fois dans la journée, n'indique en moyenne, qu'une richesse de 3 p. % en oxygène, proportion au-dessous de laquelle il serait imprudent de se maintenir. L'introduction de cette amélioration a permis de doubler presque la production de l'acide sulfurique sans modifier la dimension des appareils.

M. Harrison Blairs de Manchester est arrivé à des résultats semblables par une disposition un peu différente. Son appareil consiste en un fourneau vertical muni, à la partie inférieure, d'une ouverture qui laisse entrer une dose d'air faible; il en résulte la combustion d'une partie seulement du soufre qui produit la chaleur nécessaire pour vaporiser l'autre partie. On fait ensuite, au moyen d'une ouverture pratiquée plus haut, pénétrer au milieu de cette vapeur de soufre, un courant d'air qu'on régularise avec soin.

On est ainsi parvenu à n'employer qu'un très-leger excès d'air, et à doubler la quantité d'acide que pouvait produire l'appareil soumis à l'essai.

§ 3.

Production de l'acide sulfureux par les pyrites.

L'emploi des pyrites, comme source d'acide sulfureux, est presque universellement adopté aujourd'hui en Europe. Les mesures fiscales que le gouvernement des Deux-Siciles prit en 1836, avaient presque triplé la valeur du soufre; et ce renchérissement, quoiqu'atténué plus tard, attira l'attention des savants et des industriels sur les moyens d'utiliser, par l'emploi du sulfate de fer, le soufre qui se trouve sous cette forme dans tous les pays.

Néanmoins, l'idée première de la préparation de l'acide sulfurique par les pyrites est antérieure à ces mesures du gouvernement Napolitain; car, vers la fin du siècle dernier, les pyrites servaient déjà à la fabrication du soufre à Casselerfeld; et lors des guerres de l'empire, cette industrie prit un très-grand développement par suite de la cherté du soufre.

Nous trouvons dans la « *Description des brevets, tome XII* » que Clément et Desormes se firent breveter en 1810, pour l'utilisation des pyrites de fer très-répandues dans le département de l'Oise. L'usine de Fahlun en Suède, depuis sa création, emploie pour la fabrication de l'acide sulfurique le soufre des pyrites très-abondantes dans cette localité. M. Perret, à Chessy, imita cet exemple. Les pyrites de Chessy contiennent 0,03 à 0,04 de cuivre, qu'on ne peut extraire que par une désulfuration préalable. Le cuivre était pour cet industriel le produit principal, et l'acide sulfureux, un résidu que les prescriptions hygiéniques obligèrent de condenser; ce qu'il fit, non-seulement économiquement, mais avantageusement, en le transformant en acide sulfurique.

L'emploi des pyrites est donc devenu presque universel. Les usines du Nord emploient en grande partie les pyrites belges; celles du centre sont approvisionnées par Chessy; et dans le Midi on a recours à la pyrite très-abondante des environs d'Alais.

Ces pyrites contiennent de 42 à 64 % de soufre (Amédée Bechard).

En Angleterre, on utilisa d'abord la pyrite d'Irlande, quoique sa richesse en soufre ne soit que 30 %. Aujourd'hui, on fait généralement usage de celles de Huelva en Portugal, qui en renferment 45 à 50 %.

Considérée au point de vue chimique et minéralogique, la pyrite employée dans l'industrie est généralement un bisulfure de fer.

Les combinaisons de fer et de soufre qui se trouvent dans la nature sont les suivantes :

Le protosulfure de fer.	Fe S
Le sesquisulfure	Fe ² S ³
Le bisulfure.	Fe S ²
La pyrite magnétique	Fe ⁷ S ⁸ = Fe S ² , 6 Fe S

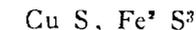
On peut artificiellement obtenir d'autres sulfures représentés par les formules Fe⁸ S ; Fe³ S ; Fe S³ ; mais je n'ai pas à m'occuper ici de ces composés.

Le protosulfure de fer est jaune de bronze très-sombre ; sa texture est cristalline ; il est très-fragile , magnétique et fusible. La chaleur la plus élevée ne peut l'altérer. (M. Valerius). L'industriel ne peut donc songer à l'emploi de ce corps.

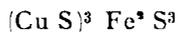
Le sesquisulfure de fer bien sec se conserve à l'air sans altération ; mais s'il est humide, il se convertit rapidement en sesquioxyde de fer et en soufre. Il est de couleur grisâtre tirant sur le jaune ; il n'est pas attirable à l'aimant ; au rouge naissant, il abandonne la moitié de son soufre pour se convertir en pyrite magnétique.

La pyrite cuivreuse est le minerai de cuivre le plus abondant. Elle contient du sesquisulfure de fer à l'état de sulfobase.

Elle peut être représentée par la formule :



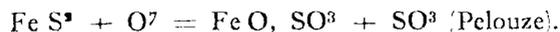
Dans la mine de Condarra, en Cornouailles, il existe une pyrite cuivreuse qui a la composition suivante :



Le sesquisulfure de fer n'est employé comme producteur d'acide sulfureux que lorsqu'il est à l'état de pyrite cuivreuse. Son grillage a alors pour but principal l'extraction du cuivre.

La pyrite magnétique est attirable à l'aimant, c'est le plus stable des sulfures de fer. Elle ne se décompose pas au rouge vif, son emploi n'est donc pas industriel.

Le bisulfure de fer est souvent appelé pyrite *martiale* ou *marcassite*. Au point de vue minéralogique, les variétés de ce corps ont pour densité de 4,60 à 4,98. C'est un corps dur, faisant feu au briquet et répandu dans presque tous les terrains. Il cristallise en cubes ou en dodécaèdres. Sa coloration jaune disparaît à une température peu élevée. Lorsqu'on calcine la pyrite à l'abri de l'air, elle perd une partie de son soufre et se transforme en pyrite magnétique. Grillée au contact de l'air, elle dégage de l'acide sulfureux et se transforme en peroxyde de fer. Quelques variétés de pyrite se conservent à l'air sans altération ; mais d'autres s'effleurissent rapidement en absorbant de l'oxygène, et se transforment en sulfate de fer et en acide sulfurique.



La pyrite qui s'effleurit le plus rapidement est la pyrite blanche. Sa tendance à s'effleurir est attribuée généralement à la présence d'une petite quantité de proto-sulfure ou de sesquisulfure de fer. La forme de la pyrite blanche est le prisme droit rhomboïdal.

Les pyrites sont souvent arsénifères ; elles sont alors cassantes, et leurs cristaux sont prismatiques.

Le Mispikel a pour formule Fe S^2 , Fe AS^2

Le grillage transforme alors l'arsenic en acide arsénieux, qui pénètre dans les chambres, et peut y passer à l'état d'acide arsénique, si les liquides sont nitreux.

La combustion des pyrites se fit, dans le principe, sur la sole d'un four chauffé par du charbon. Ce procédé, fort imparfait et fort coûteux, fut abandonné après quelques tâtonnements, et la plupart des industriels se sont décidés à n'emprunter qu'à la pyrite elle-même, la chaleur nécessaire à sa combustion.

Les fours se composent d'une série de compartiments séparés, amenés d'abord au rouge cerise par un feu de charbon ou de coke, dont on détourne ensuite les gaz par des conduits spéciaux, puis on charge par la partie supérieure ; la pyrite s'enflamme, entretient elle-même sa combustion, et le minerai, devenu pulvérulent ou réduit dans ses dimensions par le grillage, est éliminé au bas des fours, au travers des barreaux de la grille, au-dessous de laquelle s'introduit l'air ; celui-ci circule donc en sens inverse du minerai, ce qui est la meilleure condition d'un grillage complet.

L'épaisseur du lit de pyrites dans les fours est fort variable ; dans beaucoup d'usines françaises, cette épaisseur ne dépasse pas 30 centimètres ; en Angleterre, elle est souvent de plus d'un mètre. A mon avis, il y a tout avantage à donner la plus grande épaisseur possible ; mes observations me portent à croire qu'il faut environ deux ou trois jours de séjour dans le four, à un fragment de pyrite de la grosseur d'un œuf, pour qu'il soit à peu près complètement dépouillé de son soufre. Or, un séjour aussi prolongé ne s'obtient que par une certaine hauteur de la couche du minerai. Je crois, de plus, que cette hauteur a un autre avantage, c'est que l'air frais qui arrive sous la grille, en traversant une couche de pyrites déjà désulfurées, mais qui possèdent encore une haute température, s'échauffe aux dépens de celles-ci, et l'on sait combien est souvent avantageux l'emploi de l'air chaud dans les combustions métallurgiques, auxquelles celle dont nous nous occupons peut certainement être comparée.

Dans les fours à pyrites, l'emploi de vastes chambres de dépôt pour les poussières entraînées, est d'une nécessité bien plus absolue que pour les foyers à soufre. On retient aussi quelquefois ces poussières, en faisant traverser aux gaz des colonnes remplies de coke ou de poteries concassées. Les gaz entraînent mécaniquement de grandes quantités de peroxyde anhydre de fer, de silice, et souvent de sulfate anhydre de fer ($\text{Fe}^2 \text{O}^3$, 3 SO^3).

On y trouve des proportions notables d'acide sulfurique à l'état de vapeur, qui accompagne l'acide sulfureux et se condense dans les parties de l'appareil destinées

au refroidissement des gaz. On comprend donc que la fonte ne devra être employée que lorsque cette condensation aura été effectuée, sous peine d'être rapidement détruite. Les industriels anglais substituent, aux conduits métalliques, des tuyaux d'une poterie siliceuse, sèche et peu fragile, sur laquelle l'acide n'a aucune prise.

La formation anticipée de l'acide sulfurique est assez remarquable; on la rencontre même dans l'emploi des pyrites où l'analyse ne fait découvrir aucune trace de sulfates formés.

M. Barral explique cette production en admettant une action catalytique exercée par l'oxyde de fer, agissant comme la mousse de platine; cela n'est pas invraisemblable, mais je serais plus tenté de croire que ce phénomène est simplement dû à la présence de l'eau hygroscopique que contiennent les pyrites.

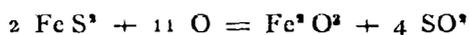
Les poussières de pyrites donnent, par la combustion, une production beaucoup plus abondante d'acide sulfurique que les fragments plus ou moins volumineux que l'on brûle habituellement.

Le problème de la combustion des pyrites en morceaux paraît à peu près résolu aujourd'hui. Malgré la diversité de forme des fours employés, on est arrivé, dans presque toutes les usines, à ne laisser au résidu que 4 ou 5 % du soufre qu'il contenait. Beaucoup de pyrites contenant une petite quantité de sulfures indécomposables par la chaleur (protosulfure, sulfure magnétique), il ne doit pas paraître étonnant que le grillage, en apparence le plus complet, présente souvent à l'analyse des proportions de soufre dans les résidus, plus considérables encore.

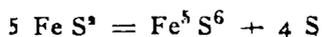
Le choix des morceaux à introduire dans le four, au point de vue de la dimension, est une des conditions principales d'un bon rendement; s'ils sont trop gros, ils ne sont pas brûlés jusqu'au cœur; s'ils sont trop menus, ils passent trop rapidement dans le four pour pouvoir y subir une combustion complète.

L'introduction de l'air doit être calculée avec le plus grand soin; car la combustion de la pyrite a l'immense désavantage d'introduire dans les chambres environ 1/3 d'azote en plus que celle du soufre.

En effet, si la combustion de quatre équivalents de soufre est représentée par : $4 S + 8 O = 4 SO^2$, il n'en est plus de même lorsque ce soufre est combiné à du fer qui s'oxyde en même temps et qui abandonne, au courant des gaz, tout l'azote de l'air qu'il a désoxydé,



Si l'air est en excès, les pyrites se refroidissent dans le four, et leur désulfuration est incomplète; si, au contraire, l'air vient à manquer, il se forme des sulfures moins sulfurés, et il distille même du soufre que laisse dans le four un sulfure Fe^5, S^6 .



La grande difficulté du travail par les pyrites est la combustion de la pyrite menue

ou en poussière. En Angleterre, la quantité de pyrite en poudre livrée par le vendeur ne peut pas dépasser 10 % du poids total. On la brûle, soit en la mettant en couche mince sur la partie supérieure, de manière à ralentir la combustion quand elle est trop vive, soit en la pétrissant avec de l'argile et de la paille et en la façonnant en boules ou en briquettes que l'on fait brûler, tantôt sur le lit de pyrites en fragments, tantôt dans un fourneau à part.

J'ai pu constater que l'emploi de briquettes laisse encore jusqu'à 14 % de soufre non brûlé dans la combustion exclusive des pyrites en poudre. Quelques usines du Midi de la France emploient avec succès un four inventé par MM. Usiglio et Donny, dans lequel la pyrite brûlant en fragments chauffe un moufle très-surbaissé où s'opère la combustion du menu.

En Belgique, on s'est longtemps servi d'un fourneau dont la sole en briques était chauffée en dessous. On y jetait la pyrite pulvérulente qui s'acheminait méthodiquement sur un plan un peu incliné du point le moins chauffé vers celui qui l'était le plus fortement. Mais les expériences qui ont eu lieu à la suite d'une récente enquête administrative ont établi que la nécessité de remuer souvent et de faire avancer cette poudre de pyrites, laissait s'introduire dans les chambres une masse d'air inutile, et en même temps dégager par les ouvertures du four de grandes quantités d'acide sulfureux nuisibles au voisinage et à la santé des ouvriers. L'usage de ces fours vient d'être proscrit d'une manière absolue par l'Administration.

La masse d'air superflu qu'amenait ce système dans les chambres était telle qu'on a trouvé jusqu'à 18 % d'oxygène dans les gaz qui s'échappaient de la dernière chambre.

M. Spence, à Manchester, est néanmoins arrivé à perfectionner ce four par une circulation ménagée d'air frais en sens inverse de celle de la pyrite en poudre. Il assure ne laisser ainsi que 2 à 3 % de soufre.

En résumé, on peut dire que l'emploi des pyrites ne sera complètement avantageux que lorsqu'on aura trouvé des dispositions satisfaisantes et économiques pour brûler complètement les poussières, dont le prix de revient est de beaucoup inférieur à celui de la pyrite en fragments, et qui n'exigent pas comme celle-ci un cassage préalable.

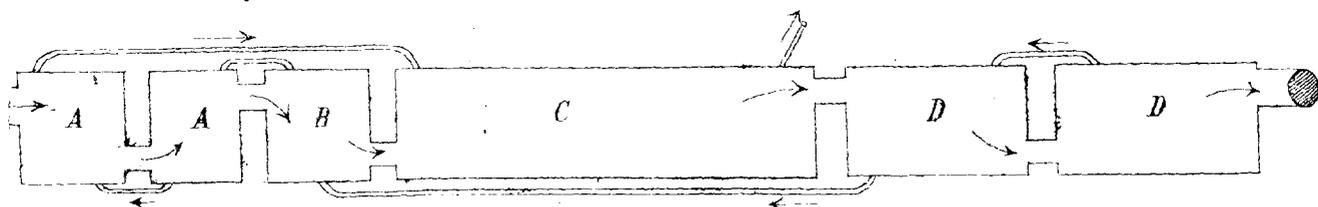
§ 4.

Des chambres de plomb.

L'imperfection de l'ancien procédé, qui admettait une chambre unique, est si manifeste, que la discussion à cet égard est fort inutile. Il est évident que ce mode de fabriquer ne permettait pas de retenir, pour les utiliser, les produits nitreux en excès que l'on perdait alors, soit par le tirage, soit par leur dissolution dans l'acide

produit. L'adjonction de chambres de queue devint un progrès au point de vue de la condensation, mais la dénitrification des liquides y était encore fort incomplète.

Aujourd'hui, toutes les batteries de chambres sont à peu près construites dans le même système



Elles se composent :

1° D'un certain nombre de *tambours de tête* A, A... qui forment la partie dénitrifiante de l'appareil;

2° D'un *tambour d'oxydation* B;

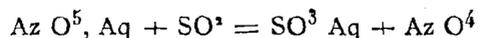
3° D'une *grande chambre* C où se fait la condensation de la plus grande partie de l'acide sulfurique produit.

4° D'une série de *tambours de queue* D, D... qui ont pour but de transformer à l'état liquide les vapeurs nitreuses qui pourraient être enlevées par le tirage.

Les gaz traversent ces chambres dans l'ordre que je viens d'indiquer; il n'en est pas de même des liquides dont nous examinerons plus tard la marche de circulation.

Faisons un instant abstraction des tambours de tête : que va-t-il se passer dans les chambres suivantes :

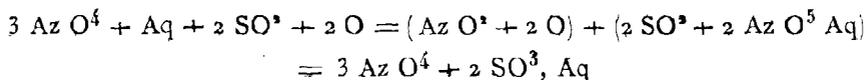
L'acide sulfureux et l'air, convenablement refroidis, entrent dans le tambour à oxydation, et y trouvent sur leur passage de l'acide azotique de concentration moyenne tombant en cascade. La réaction suivante s'effectue :



L'acide sulfurique formé est entraîné à l'état de nuage, par le courant gazeux, dans le conduit qui amène les gaz dans la grande chambre. Dans ce conduit, un jet de vapeur produit non-seulement un mélange plus intime des gaz, mais dédouble en même temps l'acide hypoazotique, en bioxyde d'azote, qui s'oxyde aux dépens de l'air, et en acide nitrique, qui, au contact de l'acide sulfureux en excès, régénère l'acide hypoazotique.

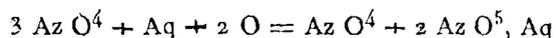
Ces réactions simultanées se répètent en tous les points où les gaz et la vapeur se rencontrent; et le mélange gazeux sort de la grande chambre fort appauvri en oxygène et en acide sulfureux. Il n'en est pas de même de l'acide hypoazotique, sans cesse régénéré, et qui sort de la grande chambre, pour ainsi dire intégralement

tel qu'il y est entré, après y avoir joué seulement le rôle de véhicule d'oxygène, comme l'indique l'équation complexe suivante :



L'excès d'acide sulfureux permet à cette réaction de se continuer dans les tambours de queue, mais d'une façon plus incomplète ; car ses éléments sont de plus en plus disséminés dans une masse inerte d'azote atmosphérique, et finissent successivement par manquer.

Il en résulte donc, que finalement, la totalité de l'acide hypoazotique devrait sortir de l'appareil si des phénomènes que j'appellerai secondaires ne permettaient de condenser le gaz nitreux. D'abord, l'acide sulfureux se raréfiant de plus en plus ou même venant à manquer, l'acide azotique formé par l'action de l'eau sur l'acide hypoazotique, échappe à la désoxydation et se condense en même temps que l'acide sulfurique dans les tambours de queue.



De plus, si la vapeur n'est mêlée qu'en faible proportion à l'acide hypoazotique, l'élément $2 \text{ Az O}^5 \text{ Aq}$ de la formule précédente se trouve assez concentré pour dissoudre l'élément Az O^4 .

Telles sont, je crois, les deux réactions secondaires qui permettent de retenir les composés nitreux ; et sans lesquelles la théorie nous amènerait fatalement à laisser sortir de l'appareil tout l'acide hypoazotique qui s'est formé dans le tambour d'oxydation.

Il résulte de là, que le liquide des chambres de queue est chargé d'acides azotique et hypoazotique ; aussi, a-t-on soin de le ramener dans le tambour d'oxydation, où il se trouve en contact avec de l'acide sulfureux en excès, et reprend part aux réactions.

L'acide de la grande chambre ne doit pas être nitreux, car l'acide sulfureux prédomine encore dans la masse gazeuse ; c'est en même temps dans la grande chambre que l'acide obtient son degré aréométrique le plus élevé ; aussi, est-ce là qu'on le soutire pour les besoins de l'industrie.

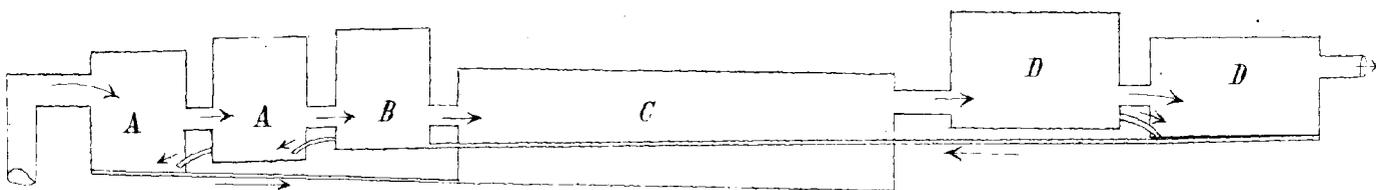
Tous les acides nitreux sont donc dans les tambours de queue, et dans la chambre d'oxydation ; c'est dans cette dernière qu'on les réunit, et pour les dénitrifier complètement, on les fait couler, soit directement, soit par des appareils particuliers, dans les tambours de tête, où ils sont soumis à une atmosphère complètement sulfureuse qui leur enlève et emmène, dans la circulation des gaz, les produits nitreux.

Ces acides ainsi dénitrifiés, sont dirigés sur la grande chambre, et de là sortent de l'appareil. Tel est le mode de circulation des liquides, indiqué du reste, sur le croquis (page 36).

Cette circulation permet, comme on le voit, de tirer de l'acide sulfurique sensiblement pur d'un appareil en partie chargé de composés nitreux.

Pour obtenir cette circulation, on construisait les anciens appareils en gradins, comme l'indique le croquis figuratif ci-dessous, et l'écoulement d'une chambre à l'autre se faisait à volonté au moyen d'un syphon intermittent; mais ce système ne présente aucun avantage et complique le travail par la manœuvre des syphons.

On y a donc renoncé et on préfère mettre toutes les chambres de niveau sur un plancher horizontal. Le soutirage dans la grande chambre amène naturellement l'écoulement voulu.



Je vais maintenant examiner chacune des parties de l'appareil, et tâcher d'expliquer comment je crois qu'elles doivent être conduites pour éviter les réactions anormales qui peuvent diminuer les rendements ou même détruire le matériel.

§ 5.

Des tambours de tête.

Le nombre des tambours de tête varie depuis un jusqu'à trois. Beaucoup d'industriels emploient l'ingénieux système de Gay-Lussac, décrit dans tous les ouvrages de chimie et font suivre le tambour à tablettes inclinées qui en fait partie, d'un ou deux tambours dénitrificateurs.

Au premier abord, l'industriel pourrait croire que plus la surface dénitrifiante est considérable, plus il a de garanties pour obtenir un acide pur.

Cela est vrai au point de vue des produits nitreux; mais si l'on gagne de ce côté, on s'expose à des pertes tout aussi considérables, d'une autre nature, que M. Kuhlmann a fait connaître dans le Journal de Pharmacie (tome 14, page 299). M. Kuhlmann fait remarquer que dans la fabrication par la méthode dite à combustion continue, le liquide acide qu'on obtient et qui marque 40 à 45 degrés, est toujours beaucoup plus coloré que dans la combustion intermittente; il a, en outre, une forte odeur d'acide sulfureux; c'est un composé d'acide sulfurique et d'acide sulfureux. L'acide sulfureux est d'autant plus facilement absorbé que le liquide du fond des chambres est moins concentré. Il en résulte que le gaz, absorbé ainsi en pure perte, hausse le degré de l'acide en le colorant, et le fabricant qui évalue la

quantité d'acide concentré qu'il doit obtenir, d'après la quantité d'acide faible, est induit en erreur, car M. Kuhlmann a pu constater jusqu'à une perte de 10 % dans un pareil acide.

En faisant monter la densité de la chambre jusqu'à 54° et même 56°, la perte n'est plus que 2,5 à 3 %. Il est cependant une limite à laquelle il faut s'arrêter, c'est le point où l'acide deviendrait assez concentré pour attaquer le plomb et les soudures.

Une autre considération qui doit fixer le choix de cette limite, c'est que l'acide amené dans les tambours de tête est nitreux, et s'il était concentré, la réaction pourrait amener une formation de cristaux, non seulement dangereuse (voir page 18) pour le matériel, mais nuisible à la dénitrification, car l'acide à 55° peut retenir en dissolution les produits nitreux qu'on cherche à enlever dans cette partie de l'appareil.

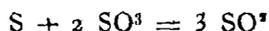
Il y a, je crois, un moyen d'éviter les deux inconvénients d'une absorption d'acide sulfureux ou d'une dénitrification peu convenable. Au point de vue de la dénitrification, je serais porté à admettre qu'elle peut se faire dans de bonnes conditions, lorsque l'acide des tambours de tête marque de 40 à 45 degrés. Il est vrai qu'il absorbe alors un peu plus d'acide sulfureux, mais comme l'acide est dirigé ensuite dans la grande chambre dont le degré est beaucoup plus fort (50 à 55°), l'excès d'acide sulfurique dissous s'y dégage par suite de cette concentration, et se mêle à la masse des gaz réagissants.

Je crois aussi que l'introduction de vapeur dans les tambours de tête est plus préjudiciable qu'utile, car elle retransformerait en acide nitrique les 2/3 de l'acide hypoazotique enlevé au liquide, et une partie de cet acide azotique se mêlant de nouveau à la masse liquide, en rendrait la dénitrification beaucoup plus difficile, comme me l'a prouvé une expérience de laboratoire faite à ce sujet.

Si les liquides étaient trop concentrés, il vaudrait donc mieux les affaiblir par un barbottage de vapeur, au sein de la masse liquide, que par une injection dans l'atmosphère gazeuse.

En résumé, je crois qu'une bonne conduite des tambours de tête exige une atmosphère de gaz secs, et une couche d'acides d'une concentration moyenne (40 à 45°).

C'est dans les chambres de tête que vient se déposer souvent la fleur de soufre, lorsqu'il s'en forme : l'acide la retient en suspension si intime qu'elle y semble dissoute. M. Kuhlmann a fait remarquer que ce dépôt occasionne non seulement la perte du soufre échappé à la combustion, mais la perte d'une proportion triple de ce soufre. En effet, lorsque l'acide chargé de soufre passe à la concentration, la réaction suivante a lieu :



C'est-à-dire que l'équivalent de soufre perdu détruit par sa présence deux équivalents d'acide sulfurique formé.

§ 6.

Tambours d'oxydation.

Les explications que je viens de donner sur le rôle des tambours de tête, feront comprendre que l'introduction de l'élément oxydant me paraît beaucoup plus rationnelle, lorsqu'on la place à leur suite, que lorsqu'ils accompagnent dès le début l'acide sulfureux, qui perd alors une partie de ses propriétés dénitrifiantes.

On peut donc introduire dans ce tambour soit des oxydes d'azote gazeux, produits dans un four spécial, soit de l'acide nitrique liquide coulant d'une façon continue, et dont on peut, par une simple manœuvre de robinet, faire varier l'action.

Dans ce dernier cas, on emploie de l'acide nitrique de 30 à 35 degrés environ. Un acide plus concentré (40 à 48°) donnerait immédiatement lieu à une formation de cristaux, et si l'acide était plus dilué (20 à 25°) il faudrait élever la température pour qu'il y ait réaction; de plus, l'excès d'eau réagirait sur l'acide hypoazotique formé.

Il est clair que la vapeur d'eau n'a aucun rôle à jouer dans cette chambre; elle n'aurait à y intervenir que si l'on employait de l'acide nitrique très-concentré, ou si l'on envoyait, comme produit oxydant, du bioxyde d'azote ou de l'acide hypoazotique.

Quelle est maintenant la condition de concentration la plus favorable pour le liquide de la chambre? Elle est absolument la même que pour les tambours de tête.

Il m'a toujours semblé que bien des manufacturiers exagéraient l'importance des cascades et systèmes divers de poteries sur lesquels l'acide nitrique, en coulant, doit présenter à l'acide sulfureux de larges surfaces attaquables. La présence de ces appareils est certainement une bonne chose, mais elle n'est pas absolument indispensable: j'en ai eu la preuve en constatant l'excellent fonctionnement d'une batterie de chambre dont le système de cascade s'était dérangé, de telle sorte que l'acide nitrique tombait simplement à la surface de l'acide de la chambre. Cet accident découvert, peut-être plusieurs mois après sa production, n'a donné dans la marche, du reste fort régulière de l'appareil, aucun symptôme de modification et la paroi de plomb était restée parfaitement intacte.

Mes expériences dont il est fait mention (page 18) rendent facile l'explication de ce fait: l'acide nitrique forme à la surface du liquide plus dense de la chambre une couche fort mince que le courant sulfureux fait rapidement disparaître si on ne l'alimente régulièrement.

C'est donc, comme je le pensais, la surface totale de base du tambour et non la surface des cascades en particulier, qui donne prise aux réactions.

Un élément fort important pour les réactions qui s'opèrent dans ce tambour, c'est la température des gaz. Si elle est trop élevée, il peut se former une certaine proportion d'azote aux dépens des oxydes d'azote qui sont en jeu.

. Cette formation accidentelle est une source de pertes pour le fabricant. Elle est peu à craindre lorsqu'on fait emploi de l'acide nitrique liquide, mais elle est quelquefois fréquente lorsqu'on produit dans un four commun l'acide sulfureux et le gaz nitreux.

§ 7.

De la grande Chambre.

C'est dans la grande chambre que se condense la plus grande partie de l'acide obtenu, et c'est à son entrée que la vapeur commence à jouer un rôle important.

Dans cette partie de l'appareil se soutire le produit final de l'opération, et au point de vue économique, il doit répondre à deux conditions : la première est d'être aussi riche en degré que possible ; la seconde est de sortir pur de produits nitreux qui seraient perdus. Le degré de l'acide y dépend d'abord de celui des acides des tambours de tête, et surtout de la quantité de vapeur qu'on y injecte.

Supposons que l'acide qui y tombe en pluie continuelle, marque 55 à 60 degrés, il sera, au point de vue de la concentration, dans des conditions fort économiques, mais il jouira éminemment de la propriété d'absorber l'acide hypoazotique, qui y forme partie constituante de l'atmosphère. Il ne se formera pas une simple dissolution d'acide hypoazotique éliminable par la chaleur, mais il y aura création d'acide azotosulfurique soluble, sans décomposition, comme je l'ai déjà dit, dans les acides sulfuriques marquant depuis 66° jusqu'à 55°, limite à laquelle la décomposition commence à se manifester. La concentration ne fera donc que donner plus de stabilité à ce composé, qui peut se retrouver alors jusque dans l'acide monohydraté livré au commerce. D'un autre côté, si la grande chambre contient des acides faibles, 35 à 40°, la solubilité de l'acide sulfureux dans ce produit est assez grande pour constituer une perte sensible pour les manufacturiers. Ceux-ci ont généralement adopté une moyenne entre ces deux limites, et dans la plupart des usines, l'acide de la grande chambre marque depuis 47 jusqu'à 53 degrés.

§ 8.

Des tambours de queue.

Nous arrivons à la partie de l'appareil qui réclame le plus de soins dans sa conduite.

J'ai dit plus haut que sa fonction est de condenser à l'état d'acide azotique, les vapeurs rutilantes. L'introduction de la vapeur doit y être soigneusement ménagée : si cet agent vient à manquer, l'acide hypoazotique échappe par la cheminée ; si la

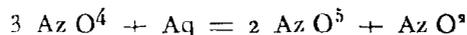
vapeur est en excès, il se produit un phénomène assez bizarre à première vue, et que j'ai cherché à approfondir par des expériences de laboratoire : le plomb des chambres se détruit rapidement. Il se forme en effet de l'acide azotique très-dilué qui vient surnager l'acide sulfurique, et sur lequel l'acide sulfureux n'a plus de prise. Cet acide attaque énergiquement le plomb (voir page 53), au contact duquel il se trouve dans tout le pourtour de la chambre. Le plomb n'est jamais attaqué qu'aux points où il est touché par la surface du liquide ; le fond des chambres est toujours parfaitement intact, ce qui prouve bien que l'acide nitrique se superpose toujours à l'acide sulfurique lorsque celui-ci est un peu plus dense.

On évitera de semblables accidents, en maintenant dans les tambours de l'acide sulfurique assez concentré (40 à 45° environ) pour déshydrater l'acide nitrique surnageant, le rendre plus facilement attaqué par l'acide sulfureux et diminuer, en le concentrant, son action corrosive sur le plomb.

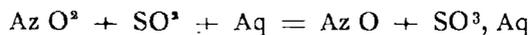
On pourrait croire qu'il y aurait avantage à tenir l'acide sulfurique très-haut en degré (53° par exemple) dans ces tambours, afin de transformer en acide azotosulfurique soluble dans ce liquide les vapeurs nitreuses qui rasant sa surface, mais on serait forcé, pour maintenir ce degré élevé, de supprimer en grande partie la vapeur, et on s'exposerait à une production presque certaine de cristaux qui rongeraient énergiquement les parois des chambres.

C'est toujours dans les chambres en queue que l'insuffisance d'air produit ses effets.

L'air, si son admission a été mal calculée, y arrive dépouillé d'oxygène, et la réaction :



en reste là. Le bioxyde d'argent produit s'échappe par la cheminée s'il ne reste plus d'acide sulfureux en circulation ; ou bien il donne au cas contraire la réaction suivante :



Il serait donc utile, il me semble, de ménager au début des chambres de queue, une petite entrée d'air frais qu'il serait facile d'obtenir par l'appel que produisent les injections de vapeur.

§ 9.

Action des acides sur le plomb des chambres.

Lorsqu'on visite l'intérieur d'une batterie de chambres qui a fonctionné pendant un certain temps, on s'aperçoit qu'il s'est formé du sulfate de plomb dans diverses parties de l'appareil, aux dépens des parois des chambres.

Le ciel et le fond des chambres ne sont pour ainsi dire presque jamais attaqués ; les liquides condensés sur la paroi froide supérieure tombent immédiatement et ne séjournent pas au contact de cette paroi. Quant à l'inaltérabilité du fond, elle tient à ce que les liquides des chambres se superposent par ordre de densités, et que l'acide azotique, qui seul a une action énergique sur le plomb, se trouve à la surface, tandis que le fond n'est jamais en contact qu'avec de l'acide sulfurique qui ne l'attaque pas sensiblement. Les parois verticales, surtout dans les tambours de queue, sont plus rapidement détruites par la condensation d'acide nitrique qui se fait à leur surface ; et dans presque toutes les chambres, le niveau peu variable des liquides est toujours indiqué par une altération plus ou moins profonde du plomb au contact de l'acide nitrique qui forme couche supérieure.

MM. Calvert et Johnson ont constaté un fait assez singulier : c'est que l'acide des chambres attaque plus énergiquement le plomb pur que le plomb du commerce. Ce dernier contient 1 % environ de métaux étrangers, dans lesquels l'étain, le fer et le cuivre entrent chacun pour un tiers environ. Il en résulterait que, le plomb étant plus pur qu'autrefois, les chambres de plomb doivent durer moins longtemps pour un travail identique. Voici les résultats obtenus par ces chimistes :

Pour un acide de densité 1,746, la quantité de plomb transformé en sulfate a été, avec les diverses qualités de plomb :

	1 ^{re} exp.	2 ^e expér.
Plomb commun	49,67	51,91
Plomb vierge.	50,84	54,75
Plomb pur	55,00	57,41

J'ai voulu, par des expériences comparatives, me rendre compte de l'énergie de l'attaque du plomb par les divers agents qui se trouvent dans les chambres. J'ai donc soumis des lames de plomb identiques de 1 millimètre d'épaisseur, et pesant 5 grammes, à l'action à froid des acides indiqués ci-dessous, et j'ai obtenu les résultats suivants :

ACIDE SULFURIQUE PUR.	}	18°	} Ces divers échantillons (5 gr. de plomb)		
		37°			
		45°			
		50°			
		55°			
			n'ont, au bout d'un mois, perdu que		
			0 ^{gr} .01 à 0 ^{gr} .02.		
ACIDE NITRIQUE PUR	}	15°	} Le plomb a été complètement dissous en 3 j.		
		25°		Id. id. en 9 j.	
		30°		} Perte de poids sur 5 gr. {	
		35°			2 ^{gr} .72
		40°			2, 41
		46°			1, 05
			0, 75		

Mélange de 25 parties acide nitrique à 32° avec 100 parties acide sulfurique à :

18°	}	Le plomb a été complètement transformé en sulfate au bout de 8 jours.	}	
37°				0 ^{gr} . 54
45°				0, 27
50°				0, 08
55°				0, 02

Il résulte donc de ces chiffres que les acides des chambres, lorsqu'ils sont nitreux, ont sur le plomb une action d'autant plus énergique qu'ils sont plus faibles en degré et plus chargés d'acide azotique.

Une partie de sulfate de plomb formé dans les chambres est entraînée à l'état de dissolution qui sort de l'appareil.

D'après M. Anthon, « sa solubilité dans l'acide croît avec la concentration de ce dernier.

Ainsi, l'acide à 60° en dissout	$\frac{1}{480}$
Id. 63°	id. $\frac{1}{86}$
Id. 66°	id. $\frac{1}{46}$
L'acide azotique en dissout	$\frac{1}{172}$ »

Les acides sulfuriques à 40, 45 et 50° en dissolvent des quantités plus faibles ; la présence de l'acide nitrique augmente leur pouvoir dissolvant, comme j'ai pu le constater en étendant d'eau de l'acide commercial à 55°, jusqu'à ce qu'il marque 40°. La liqueur devient un peu laiteuse, et il suffit d'y ajouter une petite proportion d'acide nitrique pour lui rendre sa limpidité.

L'emploi des pyrites a introduit dans les chambres une autre cause d'attaque du plomb encore peu étudiée. Le courant gazeux entraîne des poussières ferrugineuses qui forment au sein du liquide du sulfate de fer $Fe^2 O^3, 3 SO^3$, qui se précipite pendant la concentration de l'acide, tantôt sous forme d'une poudre blanche (MM. Bussy et Lecanu), tantôt sous forme de paillettes d'un rouge pâle, cristallisées en prismes rhomboédriques (M. F. Ulrich).

La dissolution de ce sel dissout la plupart des métaux (et entre autres le plomb), en se réduisant à l'état de sel de protoxyde, que l'acide des chambres retransforme en sel de sesquioxyde.

§ 10.

Dimensions des chambres.

Il y a, dans l'arrangement et les dimensions des chambres, la plus grande variété ; il est fort difficile d'indiquer le meilleur système à employer, car chaque industriel paraît toujours fort satisfait de celui qu'il a adopté. Les uns emploient des

chambres vastes, hautes et peu nombreuses; les autres préfèrent une suite de chambres petites et basses; on voit les conduits de communication, tantôt régulièrement placés presque à fleur du liquide, tantôt alternant de la partie inférieure d'une chambre à la partie supérieure de l'autre. Il faudrait, pour se rendre compte des avantages que peut présenter tel ou tel système, que ces divers appareils soient sous tous les autres rapports que ceux de la forme, dans des conditions parfaitement égales: ce qui a rarement lieu. Plusieurs auteurs paraissent se préoccuper du rapport le plus convenable entre le volume total des chambres d'un appareil et la quantité de soufre à brûler.

Suivant les uns, 1,000 kilogr. de soufre à brûler, exigent une capacité totale de 1,200 mètres cubes; suivant d'autres, il faut 1,400 mètres cubes; suivant d'autres enfin, 2,000 mètres cubes sont nécessaires. Je crois que ce n'est pas sur ce point spécial que doivent porter les recherches d'un rapport convenable; et que la question doit être considérée comme un peu plus complexe.

Les tambours de tête et le tambour d'oxydation doivent, comme nous l'avons vu, présenter à l'acide sulfureux une vaste nappe de liquide à dénitrifier. C'est donc au point de vue de leur surface de base que ces chambres agissent; leur hauteur paraît devoir être regardée comme d'une médiocre importance et même comme d'une utilité contestable. La surface de base à leur donner peut varier dans des limites assez étendues; ainsi, j'ai pu constater une dénitrification également satisfaisante dans des tambours de tête dont la surface de base était 24 mètres carrés, pour une combustion variant de 600 à 1000 kilogrammes de soufre.

Pour le tambour d'oxydation, une surface de base de 15 mètres carrés a également donné des résultats semblables, pour la même variation dans la combustion. La grande chambre, de son côté, doit présenter une capacité assez grande pour que les gaz, en la traversant, aient le temps de réagir les uns sur les autres aussi longtemps que possible; de plus, elle doit offrir de nombreuses surfaces de condensation à l'acide formé, car la condensation est une question de surface et non de volume.

La grande chambre doit donc remplir cette double condition d'un maximum de mètres carrés en même temps que de mètres cubes, et les industriels qui ont substitué à une chambre unique de dimensions considérables, deux ou trois chambres égales en volume total à celle-ci, paraissent avoir entrepris une heureuse innovation. D'autres fabricants, conservant une chambre unique, en ont beaucoup augmenté les propriétés condensantes en y établissant des rangées successives de lames de plomb ou de verre en forme de jalousies. Un volume de 500 mètres cubes et une surface de plomb de 150 mètres carrés me paraissent être de bons éléments de construction pour une combustion de 1000 kilog. de soufre par vingt-quatre heures.

Les tambours de queue jouent le rôle de condensateurs; c'est donc par leur surface totale qu'ils agissent, ce qui indique l'utilité d'en multiplier le nombre le plus possible; néanmoins une surface de plomb de 800 mètres carrés paraît largement suffisante pour une combustion de 1000 kilog. de soufre par vingt-quatre heures.

§ 11.

Condensation des acides entraînés par le tirage.

En sortant des chambres, les gaz entraînent presque toujours de l'acide sulfurique, ainsi que de l'acide hypoazotique et de l'acide sulfureux. On s'est beaucoup occupé de recueillir les deux premiers, et trop peu, à mon avis, de retenir le dernier.

Autrefois, on se contentait de faire suivre les chambres d'un récipient de plomb muni de chicanes du même métal; qui, en allongeant le parcours des gaz, favorisait la condensation de l'acide sulfurique. L'ingénieuse colonne dénitrifiante de Gay-Lussac et Lacroix, tout en remplissant le même but, retient de plus l'acide hypoazotique, qui est ramené en tête de l'appareil, mais n'a aucune action sur le gaz sulfureux qui peut souvent s'échapper seul. En Angleterre on lui conserve souvent sa disposition extérieure; mais la colonne est simplement remplie de coke humecté d'eau.

M. Fouché-Lepelletier, et à son exemple beaucoup de manufacturiers, la remplacent par des séries de bonbonnes en gradins dans lesquelles on fait couler en sens inverse du courant gazeux de l'acide sulfurique concentré. Les vapeurs nitreuses s'y condensent aussi bien que dans la colonne de Gay-Lussac, mais l'acide sulfureux passe encore librement.

Je crois qu'on pourrait avec avantage se servir du système des bonbonnes pour une condensation complète, en formant trois séries distinctes et successives de bonbonnes.

La première, remplie de poteries concassées aurait pour but de condenser l'acide sulfurique aqueux et la vapeur d'eau entraînés. La seconde, remplie d'acide nitrique de 35 à 40° environ, absorberait l'acide sulfureux pour former de l'acide sulfurique. Cet acide nitrique, renouvelé tous les jours, servirait à l'alimentation du tambour d'oxydation, et ferait rentrer dans les appareils l'acide sulfurique formé. Le courant de gaz chargé de vapeurs nitreuses traverserait ensuite la troisième série de bonbonnes, remplie d'acide sulfurique à 63° environ, qui absorberait à son tour les vapeurs nitreuses, et serait envoyé ensuite en tête de l'appareil.

Les produits gazeux sortiraient de cette troisième série sensiblement purs de vapeurs acides.

On pourrait facilement utiliser la chaleur perdue des fours à pyrites pour opérer sans frais la concentration à 63° de la petite quantité d'acide à introduire journellement dans la troisième série.

D'autres méthodes ont été proposées pour utiliser les gaz à la sortie des chambres.

M. Kuhlmann a essayé d'en saturer des eaux ammoniacales coulant sur des cascades de coke; de manière à former des sels ammoniacaux qui entraient ainsi mélangés dans la composition d'un engrais liquide, ou servaient même à faire des engrais

solides par une addition suffisante de tourbe carbonisée. M. Laing (1) propose de faire passer ces gaz sur les résidus provenant du grillage des pyrites, après les avoir légèrement humectés. Ces résidus renferment, outre l'oxyde de fer, des oxydes de cuivre, avec lesquels les gaz acides se combinent de préférence, en les faisant passer à l'état de sels solubles qu'on peut séparer par lixiviation.

On peut ensuite précipiter le cuivre de sa solution au moyen de rognures et de fragments de fer et obtenir à peu de frais du cuivre de cémentation.

D'après M. William Neath, les gaz sortant des chambres contiennent une combinaison définie d'oxygène et d'azote dont il n'a pas constaté la nature.

Il fait sortir les gaz dans un tuyau de fer de 2 mètres 50 de longueur, 35 centimètres de diamètre, et rempli de charbon de bois. Ce tuyau est chauffé au rouge et reçoit en même temps un courant de vapeur d'eau.

Il se forme du carbonate d'ammoniaque que l'on fait passer dans un appareil de condensation contenant de l'acide sulfurique. On recueille donc du sulfate d'ammoniaque. Ce procédé est livré au domaine public. Si les résultats compensent les frais d'installation et le charbon brûlé, il offre tous les avantages : celui de donner un bon tirage par l'élévation de la température à la sortie, puis celui de condenser non-seulement les gaz acides, mais de transformer en produits ammoniacaux des gaz inertes et pour ainsi dire l'azote de l'air.

§ 12.

Concentration de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique qui sort des chambres, marquant 50 à 55°, peut subir sans inconvénients une première concentration dans le plomb. A cet effet, on chauffe par des chaleurs perdues des bassins de plomb où circule cet acide jusqu'à ce que la chaleur l'ait amené à 60° environ. Il serait imprudent de pousser plus loin ; car l'acide à 63°, qui n'attaque pas à froid le plomb, le détruit rapidement à une température de 200°. On sait que les meilleures conditions pour l'évaporation sont une température élevée pour le liquide et un renouvellement constant d'air sec et chaud s'il est possible.

Lorsqu'on veut pousser jusqu'à 66° la concentration de l'acide, on doit renoncer à l'emploi du plomb. Dans l'origine, cette seconde concentration s'est opérée dans le verre ; plus tard on utilisa pour cet objet l'inaltérabilité du platine dans l'acide sulfurique bouillant. Mais ce métal, au lieu de suivre dans ses prix la marche décroissante des autres éléments qui servent à la fabrication de l'acide sulfurique, a éprouvé, au contraire, une augmentation notable ; conséquence forcée du double monopole qu'exercent sur lui l'État qui le produit et les fabricants qui l'exploitent. De plus, l'inaltérabilité du platine par l'acide sulfurique commercial est contestable. M. Scheurer Kestner a constaté que 1,000 kilog. d'acide sulfurique dissolvent envi-

(1) Chemical News, 1861.

ron 2 grammes de platine, et que plus les appareils sont vieux, plus ils sont attaqués. Selon lui, l'alliage de platine et d'iridium résiste beaucoup mieux (1).

La présence des oxydes d'azote me paraît être la cause de l'attaque du platine. Les nitrates de soude du commerce contiennent toujours une petite quantité de chlorures, et l'acide nitrique introduit dans les chambres y amène des quantités minimes d'acide chlorhydrique, qui peuvent suivre jusque dans le vase de platine les composés nitreux, et, de concert avec eux, détruire le métal.

Des traces d'argent suffisent aussi pour rendre le platine attaquant par les composés nitreux (Peligot), et l'innocuité de l'acide arsénieux ou arsénique dissous dans l'acide sulfurique est encore aujourd'hui fortement contestée.

Il serait fort long de décrire tous les essais infructueux qui ont été tentés pour se passer du platine (concentration dans la fonte, le cuivre plombé, etc.). Tout récemment on a fait des essais pour recouvrir le fer et le cuivre de platine, en les plongeant dans une dissolution de sel ammoniac et de chloroplatinate d'ammoniaque (2). Les auteurs du procédé assurent être arrivés à une grande adhérence; mais ils ont la prudence de ne pas parler de l'action que les variations de température peuvent amener sur des métaux se dilatant inégalement.

Des essais ont été faits par M. Kuhlmann pour compléter la concentration dans des vases de plomb, en opérant dans le vide, c'est-à-dire en adaptant au serpentín de condensation un système de pompes aspirantes. Avec une pression réduite à 5 centimètres de mercure, l'acide le plus concentré bout à 195.

L'opération réussirait complètement s'il était possible, dans la pratique, de ne pas outrepasser cette température de plus de 15 ou 20 degrés, mais elle est difficile à maintenir, et l'expérience a démontré que dès qu'elle s'élève à 220 ou 230 degrés, le plomb se dissout sensiblement et la pureté de l'acide est altérée. Ces difficultés ont conduit M. Kuhlmann à abandonner ce procédé.

Aujourd'hui, en Angleterre et en Belgique, les 7/10 de l'acide employé sont concentrés dans le verre. L'opération s'exécute dans des ballons en verre plombé d'un prix très-modique et d'une résistance assez considérable. Ces vases sont chauffés au bain de sable dans des marmites de fonte juxtaposées et placées chacune sur un petit foyer particulier. L'ouverture du ballon communique par un col de cygne en verre avec un tube en plomb muni de tubulures, et par où s'échappent et se condensent en-dehors les produits de la distillation, sans que l'air de la pièce en soit vicié. Cette disposition est indispensable, car la nécessité de maintenir ces vases à l'abri des variations de température qui pourraient occasionner des ruptures, empêche le renouvellement de l'air. Les ouvriers employés à ces opérations, travaillent dès-lors dans une étuve très-chaude, inconvenient qu'on pourrait éviter en plaçant au-dehors l'ouverture des foyers.

En 1856, M. W. Clough a fait connaître un nouveau moyen de concentrer complètement dans le plomb (3).

(1) Ann. du Génie civil, 1865.

(2) Polytechnisches Centralblatt, 1864.

(3) Americ. Pat. Off. Report, tomes 1 et 3.

La disposition de son appareil est la suivante :

« Un grand réservoir en plomb est placé dans un réservoir de même forme, mais plus grand en fer, et l'intervalle entre les deux est rempli d'eau qui doit toujours être froide. Le réservoir en plomb est complètement garni, à l'intérieur, d'une espèce de briques ou pierres non attaquables pour l'acide sulfurique, et se trouve surmonté de deux arches en briques, de telle manière que le réservoir forme, pour ainsi dire, la sole d'un four à reverbère. Le réservoir étant rempli d'acide sulfurique à 40°, on fait passer au-dessus du liquide, la flamme d'un feu placé à une petite distance de l'une des extrémités du réservoir. On effectue ainsi une évaporation rapide sans que les parois et le fond du réservoir en plomb puissent s'échauffer. En effet l'acide chaud se refroidit presque complètement en passant à travers les briques avant d'arriver au plomb, qui, lui-même, est maintenu froid par l'eau du réservoir en fer. Entre les deux arches de briques et de manière à compléter et à fermer la voûte, se trouve une chaudière en plomb, dans laquelle l'acide faible des chambres est chauffé et en partie concentré avant qu'on le fasse couler dans le réservoir inférieur. »

Comme on obtenait une certaine perte d'acide, qui, arrivé vers 300° donne des vapeurs assez abondantes entraînées par la flamme, M. Clough a modifié depuis son appareil. « Le réservoir est recouvert d'une mince voûte en briques réfractaires par laquelle l'acide est garanti de l'action directe du feu. La flamme étant reverbérée par une voûte supérieure, elle communique sa chaleur à la voûte inférieure; et celle-ci, à son tour, chauffe par simple rayonnement l'acide placé en-dessous.

» Le réservoir se trouve donc, pour ainsi dire, dans un moufle qui n'est chauffé qu'à la partie supérieure convexe. »

CHAPITRE III.

EXAMEN CHIMIQUE DES DIVERS COMPOSÉS QUI FONT PARTIE DE LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

§ 4.

Soufre. — Pyrites et résidus de pyrites.

L'essai du soufre présente peu de difficultés; une simple calcination donne la proportion de résidus qu'on peut analyser par le procédé employé pour les analyses de cendres.

Le soufre de Sicile passe généralement pour être exempt d'arsenic; néanmoins, M. Bloxam⁽¹⁾ a trouvé dans les résidus de la combustion de ce corps, des traces

(1) Journal of the Chemical Society, tome XV.

non équivoques d'arsenic, assez considérables pour pouvoir être constatées par voie humide.

Dosage des pyrites. — On traite la pyrite en poudre fine par l'eau régale, ou mieux par l'acide chlorhydrique, dans lequel on projette du chlorate de potasse par petites quantités successives.

Le soufre est converti en acide sulfurique qu'on dose par la baryte. On fait de même pour les résidus de pyrites. Les métaux sont dissous dans la liqueur acide, et il reste un résidu insoluble de silice, silicates, &c. Tous ces corps se séparent et se dosent par les procédés connus.

Lorsqu'on veut rechercher l'arsenic, on le trouvera dans la liqueur acide à l'état d'acide arsénique. On traite par l'acide sulfurique pour le réduire en acide arsénieux, puis un courant d'hydrogène sulfuré précipite l'arsenic, le cuivre, du soufre, &c. Le précipité est traité par l'ammoniaque, qui dissout le sulfure d'arsenic. La dissolution ammoniacale évaporée, le laisse à l'état de résidu. On traite ce dernier par l'acide azotique dont on chasse l'excès par évaporation, et on dose à l'état d'arseniate ammoniaco-magnésien.

M. Pelouze a fait connaître dans les comptes-rendus de l'Académie (1861), une méthode rapide pour titrer les pyrites, c'est-à-dire pour déterminer le soufre qu'elles contiennent, soit au moment de l'achat pour fixer leur prix, soit après la combustion pour reconnaître la marche des fours de grillage. Voici les détails donnés par M. Pelouze sur son élégant mode de dosage :

« La pyrite est porphyrisée avec soin. On en pèse 1 gramme qu'on mêle intimement dans un mortier avec 5 grammes de carbonate de soude pur et sec, 7 grammes de chlorate de potasse et 5 grammes de sel marin fondu ou décrépité : on introduit ce mélange dans une cuiller à projection, on l'expose graduellement pendant dix minutes à la température du rouge sombre. Lorsque le mélange est à peu près refroidi, on l'agite avec de l'eau distillée chaude, et à l'aide du bec de la cuiller ou au moyen d'une pipette, on jette la dissolution sur un filtre. On lave à l'eau bouillante la cuiller et le filtre. On réunit les eaux et on procède à l'essai alcalimétrique sans modifier, en aucune de ces manipulations, la marche indiquée par Gay-Lussac, ou négliger les soins qu'il a prescrits. La différence entre la quantité d'acide sulfurique normal employé, et celle qui eût été nécessaire sans la saturation partielle de la soude par le soufre, donne l'acide sulfurique formé et par conséquent le soufre de la pyrite. »

Ce procédé fort ingénieux ne donne cependant que des résultats approchés. M. Barreswill a fait remarquer que l'arsenic existant dans les pyrites peut, comme le soufre, être appliqué à la saturation du carbonate de soude, ce qui peut vicier les résultats.

M. Bottomley conteste aussi l'exactitude de ce procédé¹. Il a obtenu et publié les résultats suivants :

(1) Chemical News, avril 1861.

N ^{os} des essais.	Quantités réelles de soufre	Quantités trouvées.
1 . .	36,98	32,20
2 . .	40,75	36,95
3 . .	38,44	38,80
4 . .	39,04	42,11
5 . .	36,87	41,70

L'auteur a trouvé de l'arséniate de soude dans les solutions filtrées, ce qui donnerait raison à l'opinion de M. Barreswill.

Il pense de plus, que les différences proviennent de ce que le chlorate de potasse n'agit pas seulement comme corps oxydant, mais qu'il perd également du chlore, et par conséquent laisse un résidu sensiblement alcalin. Les observations de M. Bottomley ont été confirmées par des expériences semblables faites par M. Boucheroff dans le laboratoire de M. Rumney.

J'ai souvent été étonné des résultats discordants que me donnait cet essai répété plusieurs fois dans les mêmes conditions sur un même échantillon de pyrites, et je crois que la présence de la silice et des silicates dans les pyrites, et leur contact avec le carbonate de soude à haute température n'est peut-être pas étrangère aux divergences trouvées.

§ 2.

Acide sulfurique commercial, nitreux, arsenifère, etc.

La richesse de l'acide sulfurique s'évalue souvent par sa densité. A cet égard, on consultera avec avantage les tables de M. Bineau.

On le titre quelquefois avec une liqueur normale de carbonate de soude. M. Levot propose de saturer l'acide par la magnésie dont on sépare l'excès par filtration. On ajoute de l'iodure de potassium, et on verse au moyen d'une burette graduée une dissolution titrée d'azotate de plomb. Il se forme un précipité jaune qui redevient blanc par l'agitation tant qu'il reste de l'acide sulfurique dans la liqueur; l'opération n'est achevée que quand la coloration jaune persiste. Ce procédé ne peut être employé qu'autant que l'acide sulfurique n'est pas en présence de chlorures ou d'autres composés capables de précipiter l'azotate de plomb.

M. Viollette a proposé l'usage de l'alcalimètre de Gay-Lussac, en employant le saccharate de chaux. Ce dernier est préparé en faisant digérer à froid 50 gr. de chaux caustique éteinte dans un litre d'eau contenant 100 gr. de sucre. Après avoir établi la division de la burette remplie de saccharate, qui fait virer au bleu 1 gramme d'acide monohydraté coloré en rouge par le tournesol, on fait la même opération sur les acides à essayer, et un simple calcul de proportions indique leur richesse.

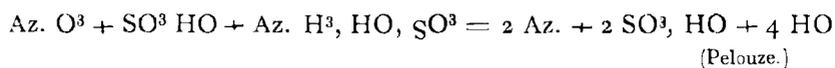
Le dosage par le chlorure de baryum, plus long que les essais précédents, est beaucoup plus exact, lorsqu'on tient compte de la solubilité du sulfate de baryte

dans les acides faibles. L'arséniate et le nitrate de baryte sont solubles et ne peuvent fausser les résultats.

L'acide commercial contient généralement des sulfates de plomb et de fer, des produits nitreux et arsénicaux. La distillation permet de séparer les sels de fer et de plomb et de doser dans le résidu ces deux métaux.

La présence des composés nitreux se constate par la décoloration du sulfate d'indigo, ou par la coloration rouge que prend la narcotine.

Dans un grand nombre d'usines on s'en débarrasse en chauffant l'acide sulfurique avec du sulfate d'ammoniaque.



Cette réaction pourrait, il me semble, permettre de doser les produits nitreux dont la quantité serait connue par le volume d'azote recueilli.

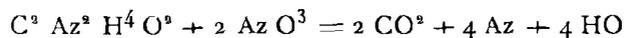
Ce procédé serait, je pense, au moins aussi exact que celui qu'on employe généralement et qui consiste à traiter par le carbonate de baryte l'acide à essayer. Il se forme du sulfate et du nitrate de baryte; ce dernier est séparé par le lavage, mais cette séparation est fort difficile.

M. Bucherer (1) a fondé un procédé de recherche qualitative sur l'action qu'exercent les vapeurs nitreuses sur l'iodure de potassium. Le potassium est oxydé aux dépens de l'oxygène des vapeurs nitreuses qui sont réduites à l'état de bioxyde d'azote et l'iode est mis en liberté. M. Bucherer introduit dans un tube fermé par un bout quelques centimètres cubes de la liqueur à essayer; il y ajoute un peu de tournure de cuivre et étend d'eau, puis il ajoute quelques gouttes d'iodure de potassium. L'iode est mis en liberté, et en ajoutant un peu de sulfure de carbone, celui-ci dissout l'iode en prenant une teinte qui varie du violet foncé au rose clair, suivant la proportion d'iode.

Ce procédé, dit l'auteur, permet de déceler un millionième d'acide nitrique dans une liqueur.

A la même époque M. Peter-Hart a proposé un élégant système de dosage pour l'acide nitreux contenu dans l'acide sulfurique (2).

Son procédé repose sur la propriété qu'a l'acide nitreux de détruire l'urée avec formation d'eau, d'acide carbonique et d'azote.



L'auteur s'est servi d'abord d'un appareil semblable à celui de Fresenius et Will, pour le dosage de l'acide carbonique, dans lequel il introduisait l'acide et l'urée

(1) Comptes rendus, mai 1859.

(2) Chemical Gazette, mai 1859.

La perte de poids faisait connaître la quantité des gaz produits et par suite celle de l'acide nitreux. Depuis, il a rendu son procédé plus pratique en supprimant la pesée. Pour cela, il prépare une liqueur d'épreuve contenant 0^{gr.} 3 d'iodure de potassium et environ 60^{gr.} d'eau amidonnée, et couvre une soucoupe blanche de gouttes de cette solution.

Il introduit ensuite dans une capsule 60 gr. d'eau et 1 gr. 294 de nitrate d'urée pur et sec, porte le tout à une température voisine de l'ébullition, et y verse à la burette l'acide à essayer. Le contenu de la capsule doit être agité continuellement à l'aide d'une baguette de verre, qui sert aussi de temps en temps à porter une goutte de liquide sur la soucoupe couverte du liquide d'épreuve. Dès que l'acide nitreux est en excès, il met en liberté de l'iode, qui se combinant à l'amidon produit une coloration bleue.

Le volume d'acide sulfurique nitreux qu'il a fallu employer pour ce résultat, contient la quantité d'acide nitreux (Az O³) nécessaire pour décomposer 1 gr. 294 de nitrate d'urée, soit 0 gr. 799 représentant 1 gr. 788 de nitrate de soude.

L'acide sulfurique arsenifère peut, dans certains cas, présenter de grands inconvénients, soit dans les recherches de médecine légale, soit dans la fabrication de l'acide acétique, &c.

Plusieurs fabricants ont essayé de purifier industriellement leur acide.

A Lyon, on traite l'acide par une petite quantité de sulfure de baryum qui forme du sulfate de baryte et du sulfure d'arsenic insolubles dans l'acide. On les sépare par décantation.

Dans certaines usines, on a essayé de faire bouillir l'acide sulfurique avec du chlorure de sodium; mais une partie seulement de l'arsenic se volatilise à l'état de chlorure, et l'on introduit du sulfate de soude dans le produit commercial (M. Bloxam).

M. Buchner a indiqué ⁽¹⁾ une purification facile par l'acide chlorhydrique; mais il résulte des essais de MM. Bussy et Buignet, que cette purification ne peut avoir lieu que lorsque l'arsenic est à l'état d'acide arsénieux, c'est-à-dire dans le cas fort rare où l'acide sulfurique est exempt de vapeurs nitreuses. On arrive à une purification assez complète, en projetant dans l'acide souillé d'arsenic quelques débris de charbons de bois. L'acide sulfureux qui se forme, réduit l'acide arsénique, et l'introduction de l'acide chlorhydrique devient alors complètement efficace.

« M. Kuhlmann ⁽²⁾ pour écarter l'arsenic a disposé en tête des chambres une caisse supplémentaire assez spacieuse, où les gaz de la combustion des pyrites se refroidissent et déposent les matières facilement condensables. Après quelques mois d'une combustion d'environ 3,000 kilogr. de pyrites par jour, il s'y rencontre des masses relativement considérables d'acide arsénieux, de sélénium, etc., et c'est dans ces dépôts que M. Lamy a découvert le thallium. »

La présence de l'arsenic dans l'acide sulfurique se reconnaît au moyen de l'ap-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1855.

(2) *Comptes-rendus*, t. 56

pareil de Marsh, alimenté par l'acide à essayer et du zinc pur. Le dosage de l'arsenic est facile. On étend l'acide d'eau pour décomposer l'acide azotosulfurique; on traite par l'acide sulfureux et on termine l'opération comme celle indiquée page 50.

§ 3.

Gaz sortant des chambres.

Les gaz qui sortent des chambres peuvent contenir :

De la vapeur d'eau ,
De l'acide sulfurique ,
De l'acide sulfureux ,
De l'acide hypoazotique } ou du bioxyde d'azote s'il n'y a pas d'oxygène ,
De l'oxygène
Du protoxyde d'azote ,
De l'azote.

On sépare par la potasse et on détermine dans la dissolution :

La vapeur d'eau ,
L'acide sulfurique ,
L'acide hypoazotique ,
L'acide sulfureux.

Le protoxyde d'azote se séparera ensuite par l'alcool; l'oxygène par le sulfure de baryum; et l'azote sera dosé par différence.

S'il y a absence d'oxygène et présence de bioxyde d'azote; on absorbera celui-ci par une dissolution de sulfate de fer.

L'essai qui peut le plus intéresser l'industriel est celui de la quantité d'oxygène qui reste à la sortie des chambres. Voici un procédé rapide donné par M. Payen à cet égard :

On introduit dans une éprouvette graduée des volumes connus de gaz sortant des chambres et de bioxyde d'azote pur. L'éprouvette est placée sur de l'eau privée de gaz par une ébullition préalable. Le volume total des gaz diminue par suite de l'absorption de l'acide hypoazotique. On prend le tiers de cette différence de volume, ce qui représente l'oxygène combiné.

Ce procédé fort simple de manipulations, quoique d'une exactitude contestable, est cependant suffisant pour les besoins de l'industrie.

CHAPITRE IV.

DES DIVERSES MÉTHODES PROPOSÉES POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Depuis un certain nombre d'années, la recherche d'une production économique d'acide sulfurique a donné naissance à plusieurs projets de systèmes nouveaux. Les uns ont pour but la suppression du matériel de plomb, assez facilement attaqué par l'acide, et, du reste, d'un prix fort élevé; les autres tendent à substituer à la combustion du soufre ou des pyrites l'emploi des sulfates naturels, des sulfures résidus, etc.

Chaptal est le premier qui tenta de remplacer les chambres de plomb par des chambres de bois enduites de mastic. L'éminent chimiste soumit en 1789 à l'Académie de Montpellier un rapport sur un appareil ainsi construit, et dont le mastic était composé de parties égales de poix résine, de térébenthine et de cire. Ce mastic fondu à la chaleur était appliqué au pinceau par couches superposées, et Chaptal voulut l'appliquer de ses propres mains, comme il l'explique dans son mémoire en disant : « Cette opération est si délicate, elle est si essentielle, et les conséquences en sont si terribles qu'il ne faut pas s'en reposer sur une main purement mercenaire : huit mois du travail le plus assidu m'ont à peine suffi pour terminer cet ouvrage. »

On a beaucoup préconisé dans ces derniers temps certaines poteries anglaises (Leylard) pour remplacer avantageusement le plomb. En Saxe, on a remplacé les tambours de queue en plomb par de grands cylindres en terre cuite de 1 mètre de diamètre et de 4 à 5 mètres de hauteur. La poterie est recouverte sur ses deux faces d'un vernis siliceux. On a essayé de plaques faites d'un mélange de sable et de soufre (Simon), les glaces, le granit et le charbon.

M. Fouché-Lepelletier, dans son usine de Javel, a essayé de construire une chambre en gutta-percha; mais l'expérience n'a eu aucun succès. La gutta-percha, qui paraît sensiblement inattaquable par l'acide sulfurique froid, est rapidement détruite lorsqu'il est tiède et nitreux.

M. Krafft a du reste expérimenté sur cette substance. Il a placé dans le courant d'air des chambres de plomb une feuille de plomb et une feuille de gutta ayant même surface (0^m082 sur 0^m052).

La feuille de plomb pesait . . .	165 gr.
Celle de gutta	36 gr.

Après huit jours de séjour, la feuille de plomb avait perdu 2 gr.	
— celle de gutta	— 2,8

Soit, pour 100 de plomb	18 ^r 212
— de gutta	7, 777
Et par centimètre carré de plomb	2,345
— de gutta	3,283

Il en conclut avec raison que la substitution de la gutta au plomb serait ruineuse pour les fabricants d'acide sulfurique.

Le système saxon me paraît donc être le seul qui puisse, dans certains cas, remplacer avantageusement le plomb, lorsqu'il s'agit de chambres qui agissent par condensation.

Vers 1832, M. Kuhlmann tenta d'appliquer sur une grande échelle la combinaison de l'acide sulfureux et de l'oxygène passant sur l'éponge de platine chauffée au rouge naissant.

Les deux gaz se combinent pour donner naissance à de l'acide sulfurique anhydre. M. Kuhlmann renonça néanmoins à ce procédé en reconnaissant que l'éponge de platine perdait rapidement ses propriétés catalytiques, et par suite la propriété d'opérer la combinaison des deux gaz.

En 1852, M. Woehler trouva que les oxydes anhydres de cuivre, de fer et de chrome, portés au rouge sombre, jouissent de la même propriété que l'éponge de platine. M. Ocker tenta d'exploiter en grand cette idée; mais les résultats peu satisfaisants qu'il obtint, l'ont fait renoncer à ce mode de fabrication. M. Hant, en Angleterre, fit les mêmes essais avec la pierre ponce; j'ignore si cet agent lui a mieux réussi.

M. Persoz, il y a quelques années, proposa et appliqua un procédé basé sur la réaction directe déjà connue de l'acide sulfureux sur l'acide nitrique.

« L'acide sulfureux est produit en général par le grillage des pyrites, dans des cornues en terre à section elliptique. Une pompe aspirante active son dégagement, et, après lui avoir fait traverser une couche de coke qui le débarrasse par filtration des impuretés solides qu'il peut avoir entraînées, le dirige dans des appareils où il se transforme en acide sulfurique. En même temps, cette pompe dirige dans ces appareils un volume d'air égal au dixième environ de celui du gaz sulfureux. Ces appareils consistent en une série d'auges en grès recouvertes par un dôme en plomb, remplies à moitié de leur hauteur d'acide nitrique, dans lequel le gaz acide sulfureux arrive en bulles très-divisées au moyen d'un tuyau en grès, percé d'un grand nombre de trous. Ces auges sont d'ailleurs disposées en gradins; et les gaz passent successivement de l'une dans l'autre. Au contact de l'acide nitrique, l'acide sulfureux s'oxyde, se transforme en acide sulfurique; tandis que l'acide nitrique lui-même se transforme en divers composés nitreux qui sont entraînés à l'état gazeux hors des auges, et arrivent enfin aux appareils de revivification de l'acide nitrique.

Ceux-ci sont formés de colonnes en grès de 6 mètres de hauteur, de 50 centimètres de diamètre, au nombre de 25 environ; elles sont construites au moyen de vases

cylindriques en grès, assemblés hermétiquement; le fond de chacun d'eux forme une cloison horizontale percée de trous, et ils sont presque entièrement remplis de coke.

Les gaz circulent de l'une à l'autre dans toute la série de ces colonnes, rencontrant dans chacune d'elles un filet de vapeur qui pénètre à la partie supérieure et qui, aidé par l'oxygène que l'appareil renferme en excès, transforme tous les composés nitreux en acide nitrique. Celui-ci rentre alors dans la fabrication et sert à oxyder de nouvelles quantités d'acide sulfureux. Le parcours dans la série des colonnes équivaut à 75 mètres environ, et dès que les gaz ont parcouru une longueur de 20 mètres, on n'y rencontre plus de traces sensibles de composés nitreux. La température ordinaire suffit lorsque l'acide sulfureux réagit sur l'acide nitrique concentré; si celui-ci est dilué, il faut chauffer légèrement; une température de 30 à 40° suffit lorsqu'on opère sur de l'acide étendu de sept à huit fois son volume d'eau. » (Aimé Girard).

Ce procédé mérite certainement une étude sérieuse. Il permettrait la suppression des vastes chambres de plomb; il me paraît cependant susceptible de recevoir des perfectionnements, tels que l'addition d'appareils dénitrificateurs, et d'une circulation méthodique du liquide qui passerait d'une auge à l'autre, en sens inverse du courant.

Les procédés dont je vais m'occuper maintenant, ont pour but une fabrication tirée d'éléments autres que le soufre ou les pyrites.

Diverses tentatives ont été faites pour extraire le soufre du produit encore imparfaitement étudié, qu'on appelle oxysulfure de calcium et qui se compose de sulfure de calcium et de chaux (ou carbonate de chaux), soit combinés, soit mélangés.

On peut en extraire l'acide sulfhydrique par l'acide chlorhydrique; ce qui est fort coûteux; car, en admettant la formule $\text{Ca O}, 2 \text{ Ca S}$, il faudrait employer trois équivalents d'acide chlorhydrique pour en obtenir deux d'hydrogène sulfuré.

Il vaut donc mieux chasser l'acide sulfhydrique par l'acide carbonique provenant de la combustion du coke, ce qui est non seulement moins cher, mais laisse un résidu utilisable.

Le procédé breveté en 1850 de M. Kuhlmann, qui consiste à faire passer l'acide sulfhydrique et l'air dans un vase de grès plein d'acide nitrique, ne paraît pas avoir été adopté par les praticiens.

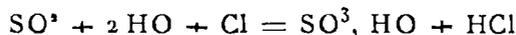
M. William Gossage brûle l'acide sulfhydrique, condense les produits de la combustion et recueille la dissolution d'acide sulfureux.

Un courant d'air chaud dégage l'acide sulfureux dissous; une partie se transforme en acide sulfurique, et le reste s'oxyde à la manière ordinaire dans les chambres de plomb. Ce procédé, expérimenté en grand, n'a donné que de médiocres résultats.

On pourrait, il me semble, utiliser d'une autre manière plus simple l'hydrogène sulfuré, en répétant en grand la préparation artificielle du bisulfure de fer. On sait qu'il suffit de le produire, de faire passer de l'acide sulfhydrique sur du peroxyde de

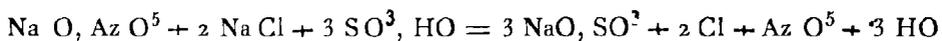
fer porté à une température supérieure à 100°. Rien n'empêcherait donc de régénérer, avec les résidus de pyrites (peroxyde de fer) et l'hydrogène sulfuré dégagé des mares de soude, la pyrite elle-même.

On a essayé d'employer le chlore comme agent oxydant, en le mettant en contact avec l'acide sulfureux humide. On obtient la réaction



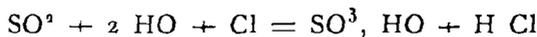
Pour que ce procédé soit pratique, il faudrait des conditions rares et simultanées de bas prix du bioxyde de manganèse et du nitrate de soude, et il y aurait de plus à tirer parti des résidus.

MM. Fermat et Cie., à Glasgow, emploient le procédé suivant : ils traitent par l'acide sulfurique un mélange de sodium et de nitrate de soude. La réaction est celle-ci :



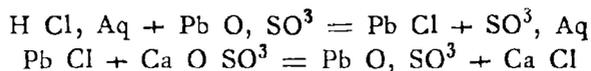
Le mélange gazeux passe par de l'acide sulfurique qui absorbe l'acide azotique : on les envoie tous deux dans les chambres. Le chlore traverse et sert à la fabrication du chlorure de chaux.

Ici le chlore obtenu sans résidus et sans bioxyde de manganèse pourrait servir dans un second appareil à la réaction.



M. Fremy a proposé d'utiliser l'action de la silice sur le sulfate de chaux : la décomposition très-simple en théorie exige en pratique une température beaucoup trop élevée.

M. Cary-Mautrand traite au rouge le sulfate de chaux par l'acide chlorhydrique sec ; il se forme du chlorure de calcium et il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène. Ce procédé a été expérimenté en grand par M. Kuhlmann, mais la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire et la difficulté de dessécher les gaz ont empêché cette expérience de laboratoire de pénétrer dans le travail industriel. Les recherches de MM. Seckendorf et Schenks se rattachent aux tentatives qu'on a faites pour extraire l'acide sulfurique des sulfates. D'après eux, on peut extraire l'acide sulfurique du gypse par la série des réactions suivantes :



Le chlorure de plomb sert donc d'intermédiaire aux réactions : malheureusement les manutentions de ce procédé sont difficiles dans la pratique en grand. Il en est de même du procédé de M. Marguerite qui repose sur les réactions suivantes :

Le phosphate de plomb (3 Pb O) Ph O⁵ est décomposé par l'acide chlorhydrique en chlorure de plomb et acide phosphorique : celui-ci au rouge décompose le gypse en phosphate de chaux et acide sulfurique que l'on condense. Le phosphate de chaux, en présence de l'eau et du chlorure de plomb, donne du phosphate de plomb, et la série des réactions recommence.

CONCLUSIONS.

L'étude approfondie des réactions qui se passent dans la fabrication de l'acide sulfurique, et celle des propriétés des corps qui y jouent un rôle important, est certainement la seule cause à laquelle on puisse attribuer la perfection avec laquelle peuvent marcher aujourd'hui les appareils construits et dirigés avec intelligence.

Comme je l'ai dit plus haut, 100 kilogr. de soufre donnent théoriquement 306,50 kilogr. d'acide sulfurique monohydraté. Les industriels du commencement de ce siècle, ignorant cette relation, se trouvaient heureux d'en tirer 200 kilogr.; et encore était-ce à grand renfort d'éléments nitreux, dont l'emploi, à cette époque, correspondait environ à 20 kilogr. d'acide nitrique (36°) pour 100 kilogr. de soufre. Aujourd'hui, en s'aidant seulement de 3 à 4 kilogr. d'acide nitrique, on a pu arriver à des rendements de 302 et même 303 d'acide monohydraté pour 100 de soufre; et le produit qui se vendait 40 fr. sous le premier empire, ne valait plus en 1839 que 32 f., et se paye maintenant à peine 15 fr.

Est-il permis de demander à la théorie des perfectionnements plus grands encore dans le mode actuel de production? je ne le crois pas; toute discussion nouvelle sur le travail intérieur des appareils pourra être, pour le savant, d'un haut intérêt, mais le manufacturier conviendra que le résultat théorique a rarement été touché d'aussi près dans les autres branches d'industrie que dans celle-ci.

Les recherches se portent particulièrement aujourd'hui sur une combustion aussi complète que possible des pyrites, et une élimination totale des produits arsenicaux qu'elles font entrer dans beaucoup de composés dérivés de l'acide sulfurique. Les diverses solutions proposées, à ces deux points de vue, donnent des résultats successifs de plus en plus heureux et qui sont du meilleur augure pour la stabilité de l'emploi de ce minéral.

Si un progrès sensible est encore à obtenir dans la fabrication actuelle, il me semble que l'attention qui s'est longtemps portée sur la condensation des vapeurs nitreuses, pourrait, maintenant que ce problème est complètement résolu, se tourner vers l'absorption de l'acide sulfureux, dont beaucoup d'industriels croient, dans l'intérêt de leur matériel, devoir laisser un léger excès s'échapper de leurs chambres.

Le moyen que j'ai proposé, pourrait, je l'espère, au point de vue de la condensation de ce gaz, donner de favorables résultats.

Je ne crois pas, néanmoins, qu'il faille arrêter ici l'espoir du progrès; la perfection une fois atteinte de ce côté, ne terminera pas l'histoire scientifique et technologique de l'acide sulfurique; car on n'aura obtenu qu'une perfection relative, c'est-à-dire eu égard aux éléments et au matériel employé. Qu'il me soit permis d'espérer que l'avenir de cette fabrication repose sur la belle découverte de M. Magnus, au sujet de l'action de la mousse de platine sur un mélange d'eau et d'acide sulfureux.

M. Kuhlmann a renoncé à cette exploitation si simple et si rationnelle, à cause de la rapidité avec laquelle la force catalytique se perd. Beaucoup d'auteurs en ont conclu que le problème était impossible; je ne puis partager leur avis et je crois que le problème a simplement changé d'énoncé et qu'il consiste à rendre économiquement à la mousse de platine (ou aux oxydes qui peuvent la remplacer) la force mystérieuse que la combinaison leur a fait perdre. L'esprit se complait à prévoir le jour où les idées de MM. Magnus et Kuhlmann auront reçu cet indispensable complément, à faire disparaître ce matériel gênant, couteux et compliqué de plomb et de platine et à y substituer un simple tuyau où entreront l'air et l'acide sulfureux et d'où sortira ce mélange transformé en un produit pur, l'acide anhydre que l'on condensera complètement en lui donnant pour ainsi dire, à volonté tous les degrés d'hydratation que les diverses branches de l'industrie pourront réclamer.

Vu et approuvé le 5 mai 1865.

Le Doyen de la Faculté des Sciences;

J. GIRARDIN.

Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Douai,

GUILLEMIN.

TABLE.

	Pages
INTRODUCTION	7
ACIDE SULFURIQUE. — PREMIÈRE PÉRIODE.	
§ 1. Partie théorique	9
§ 2. Partie technologique.	12
ACIDE SULFURIQUE. — DEUXIÈME PÉRIODE (1805-1865).	
CHAPITRE I. — ÉTUDES DES DIVERSES THÉORIES SUR LES RÉACTIONS QUI SE PASSENT DANS LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.	
§ 1. Clément et Desormes; Gay-Lussac et Dulong	14
§ 2. MM. Gaultier de Claubry; William Henry et Bussy	16
§ 3. MM. de la Provostaye; Baudrimont	17
§ 4. MM. Peligot; Barreswill	20
§ 5. Discussion des théories précédentes	22
CHAPITRE II. — DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS USITÉS POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.	
§ 1. Procédés employés jusqu'en 1840 environ	26
§ 2. Production de l'acide sulfureux par le soufre.	29
§ 3. Production de l'acide sulfureux par les pyrites	34
§ 4. Des chambres de plomb	35
§ 5. Des tambours de tête.	38
§ 6. Tambour d'oxydation	40
§ 7. De la grande chambre	44
§ 8. Des tambours de queue.	44
§ 9. Action des acides sur le plomb des chambres.	42
§ 10. Dimension des chambres	44
§ 11. Condensation des gaz entraînés par le tirage.	46
§ 12. Concentration de l'acide sulfurique	47
CHAPITRE III. — EXAMEN CHIMIQUE DES DIVERS COMPOSÉS QUI FONT PARTIE DE LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.	
§ 1. Soufre, pyrites et résidus de pyrites	49
§ 2. Acide sulfurique commercial, nitreux, arsenifère, etc.	54
§ 3. Gaz sortant des chambres.	54
CHAPITRE IV. — DES DIVERSES MÉTHODES PROPOSÉES POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE	
CONCLUSIONS	59

THÈSE DE PHYSIQUE

POUR LE DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES.

É T U D E

SUR LES

CHANGEMENTS DE VOLUMES QUI ACCOMPAGNENT LES COMBINAISONS
D'ACIDE SULFURIQUE ET D'EAU.

ÉTUDE SUR LES CHANGEMENTS DE VOLUMES

QUI ACCOMPAGNENT LES COMBINAISONS D'ACIDE SULFURIQUE ET D'EAU.

CHAPITRE I.

GÉNÉRALITÉS.

§ 1.

De l'équivalence des forces.

La science, dans sa marche progressive, nous montre depuis une vingtaine d'années, qu'il existe des liens intimes entre des forces qui paraissent différer totalement de nature.

Cette relation se révéla peut-être indécise et obscure à plusieurs esprits avant de recevoir un énoncé distinct; mais c'est le docteur Mayer, de Heilbronn, qui formula le premier le rapport rigoureux qui lie la chaleur au travail mécanique, et qui admit l'idée d'une équivalence entre le calorique et l'énergie dynamique.

Presque simultanément, M. Joule, de Manchester, l'esprit arrêté sur ce même principe, poursuivait activement ses expériences et démontrait l'invariabilité des rapports entre ces deux forces.

L'équivalence du travail doit-elle s'arrêter là, et n'est-il pas permis de supposer qu'il existe entre toutes les forces de la nature des relations simples et des substitutions fréquentes?

Les travaux de MM. Joule, Becquerel et Favre, rendent encore plus admissible cette hypothèse professée par bien des savants.

La loi de Joule nous montre une proportionalité constante entre les forces électro-

motrices et les quantités de chaleur dégagées; et M. Favre, transformant successivement en calorique et en force mécanique une force électro-motrice, trouve l'équivalent mécanique de la chaleur en prenant l'électricité pour intermédiaire de la transformation.

Toute action chimique est un travail, la force agissante s'appelle affinité : elle ne s'exerce point sans mettre immédiatement en jeu les forces physiques.

En effet, la mécanique chimique nous apprend qu'il ne se fait aucune combinaison ni décomposition sans qu'il s'opère un mouvement parmi les atomes réagissants pendant que dure l'action, et qu'il s'établisse un équilibre nouveau lorsque celle-ci est terminée. Cette modification d'équilibre se manifeste à nos sens par des phénomènes de chaleur, de lumière, d'électricité, de densité, et si nous avons étudié comment se comportaient ces agents en présence des corps que nous allons combiner, nos travaux sont à refaire lorsque la combinaison s'est effectuée : nos éléments constituants étaient chacun dans un état de saturation calorique qui devient insuffisant ou surabondant pour le nouvel élément; de là, absorption ou dégagement de chaleur : d'autre part, l'agrégation et la cohésion des molécules ont varié; de là, modification des volumes, et même, changement d'état.

En un mot, tout cela indique qu'il y a entre la chaleur, l'électricité, les actions chimiques et le travail mécanique une connexité étroite et des relations d'équivalence manifestes; on arrivera donc certainement un jour à établir la dépendance de ces phénomènes au moyen d'une théorie qui les embrassera tous à la fois.

§ 2.

Des Forces qui se manifestent dans le travail chimique.

J'ai dit que toute action chimique est un travail dont l'affinité est la force : quel sera le second élément de ce travail, l'espace parcouru ?

Il n'y aura point ici un mouvement de transport commun à la masse entière, mais un mouvement individuel des atomes de cette masse; c'est ce mode d'agitation que nous appelons *chaleur*, et c'est par la manifestation de cette force que ce mouvement moléculaire signale son existence.

En étudiant ce fait déjà connu, et en soumettant à des constatations thermométriques des combinaisons par voie humide, j'ai été tout naturellement amené à en conclure que toute absorption ou tout dégagement de calorique devait nécessairement amener avec lui sa fonction, c'est-à-dire un changement volumétrique. Quelques expériences préliminaires m'ont complètement confirmé la réalité de cette hypothèse : mon but n'est pas de les citer ici; je me propose seulement de faire remarquer que dans les actions chimiques la chaleur n'est pas le seul phénomène important à étudier, et que la recherche des modifications de volume est au moins aussi intéressante. Je dirai même plus : ces deux phénomènes sont, je

crois, liés par une relation simple dont je poursuis, dans un autre travail encore inachevé, la vérification expérimentale.

Quoi qu'il en soit, l'étude des actions chimiques nous conduit à deux séries de travaux. La première nous entraîne dans le domaine du calorique, et je ne ferai que rappeler ici les investigations faites à cet égard; la seconde nous amène à la recherche des variations volumétriques, et c'est vers cet ordre d'idées que j'ai dirigé les déterminations qui sont la base du travail suivant.

§ 3.

Chaleur dégagée dans le travail chimique.

L'étude des faits calorifiques qui accompagnent le travail chimique est encore fort récente : l'historique des recherches entreprises à cet égard ne peut guère remonter qu'à une trentaine d'années. Jusque-là, on avait assez vaguement remarqué et admis la concomitance du dégagement de chaleur avec toute combinaison qui s'effectue, et de l'abaissement de température avec toute décomposition qui s'opère. Ces faits, vrais en général, présentent cependant deux ou trois anomalies signalées plus tard par MM. Fabre et Silbermann. C'est ainsi qu'ils nous ont montré un dégagement de chaleur dans la décomposition du protoxyde d'azote, dans celle de l'oxyde d'argent et dans celle de l'eau oxygénée.

M. Hess est le premier qui ouvrit la carrière des recherches spéciales et numériques appliquées à cet ordre d'idées.

Il annonça⁽¹⁾ que si, à un équivalent d'acide sulfurique, on ajoute successivement, et un à un, un nombre quelconque d'équivalents d'eau, on dégage à chaque fois la même quantité de chaleur.

Le docteur Andrews et M. Graham reprirent successivement ces expériences⁽²⁾, en rectifièrent les résultats erronés et étendirent plus loin leurs recherches. Ainsi M. Andrews crut reconnaître qu'une même base hydratée, en se combinant avec divers acides, et qu'un même acide, en se combinant avec diverses bases hydratées, produisaient le même nombre de calories et que, par conséquent, il n'y avait point de changement de température pendant la double décomposition des sels.

M. Abria⁽³⁾ frappé de la discordance de quelques résultats de ces savants, vint à son tour porter son contingent de minutieuses recherches. Enfin, MM. Favre et Silbermann abordant dans toute sa généralité ce vaste champ d'observations, complétèrent cette étude et dotèrent la science d'un savant et curieux recueil de résultats.

Tous ces travaux, malheureusement, ne nous ont laissé que des chiffres épars qu'aucun lien n'unit, qu'aucune loi n'embrasse. Cette loi doit exister cependant; tous les grands phénomènes des sciences d'expérimentation ont la leur; et si l'on

(1) Ann. de chimie et physique, tome IV, 3^e série.

(2) Ann. de chimie et physique, 3^e série, tomes IV, VIII, XIII et XIV.

(3) Ann. de chimie et physique, 3^e série, tome XII

a découvert le lien qui unit les forces mécaniques à la chaleur, ne peut-on supposer qu'il en existe un aussi entre les forces chimiques et cet agent ?

A côté des précieux documents que nous ont laissés ces savants relativement aux chaleurs dégagées par voie humide, je n'ai pu trouver nulle part de chiffres relatifs aux changements de volumes qui les accompagnent.

Il m'a été facile de constater dans des essais préliminaires que j'ai déjà mentionnés plus haut, que dans les actions chimiques par voie humide, toute modification de température pendant la réaction des atomes amène en même temps une modification dans la densité de l'ensemble final. S'il y a dégagement de chaleur, le volume total diminue ; si au contraire, il y a production de froid, (ce qui a lieu dans un grand nombre de dissolutions) l'accroissement du volume total devient manifeste.

J'ignore si cette coexistence de faits a déjà été étudiée, mais elle est facile à signaler dans bon nombre d'actions chimiques entre deux liquides, chaque fois que les corps constituants et le corps constitué ne changent pas d'état par le fait de la combinaison ou de la décomposition ; il est évident que dans ce dernier cas, les chiffres ne seraient pas comparables.

M. Abria, d'une part, MM. Favre et Silbermann, de l'autre, ont dans des travaux qui concordent presque en tous points, suivi pour ainsi dire pas à pas les dégagements de chaleur produits par l'hydratation de l'acide sulfurique. De mon côté, je me suis proposé d'examiner un à un les changements de volumes qui accompagnent ce phénomène, et qui, j'en ai la conviction, y sont intimement liés.

J'ai choisi ce corps et son mélange avec l'eau parce que les métamorphoses de calorique et de densités y sont nettes et bien tranchées ; parce que les combinaisons formées se prêtent à des analyses chimiques rigoureuses, faciles et rapides ; enfin, parce que plusieurs travaux signés de noms connus et estimés dans la science, me permettaient d'espérer d'avance pour mes recherches, d'intéressants points de comparaison et peut-être d'encourageantes vérifications.

§ 4.

De quelques propriétés de l'acide sulfurique

Les propriétés de l'acide sulfurique ont été soigneusement étudiées par les chimistes : je m'abstiendrai de répéter ici ce que tous les traités de chimie nous apprennent à cet égard, et je ne parlerai que des intéressantes études de M. Jacquelin et de M. Marignac, parcequ'elles se lient d'une manière intime à la question des densités.

Tous les hydrates d'acide sulfurique se présentent à la température ordinaire sous la forme liquide. Il existe encore aujourd'hui une certaine incertitude sur leur point d'ébullition, et jusque dans ses dernières années, il régna la plus grande confusion relativement au point de solidification de ces hydrates. Voici ce que dit M. Jacquelin à cet égard :

« On lit dans Thomson ⁽¹⁾, Morveau fit congeler l'acide sulfurique concentré,

(1) Tome 1, page 121, édition 1810.

et dès que la cristallisation eut commencé, elle se continua par un froid moins intense : cet acide se fondit lentement à -2° , 5 centigrades. »

Chaptal en obtint une fois à $+9$ degrés ; ces cristaux lui ont paru être des prismes hexaèdres terminés par des pyramides à 6 faces.

Keir annonce que l'acide sulfurique à une densité de 1,78 se congèle à $+7$ degrés.

Thomson trouve que l'acide sulfurique le plus concentré possible ne se congèle qu'à -38 degrés (1).

M. Dumas rapporte dans son édition de 1828 (2), que l'acide sulfurique ordinaire se solidifie à -10 ou -12 degrés, tandis que l'acide de Keir cristallise à $+4$ ou $+5$ degrés pour une densité de 1,78. Il ajoute :

« D'après un grand nombre de chimistes, ce même acide ne pèserait que 1,72 ; ainsi, quoiqu'il soit probable que ce caractère indique un composé défini, il reste de l'incertitude sur sa composition. »

M. Thenard nous apprend (3) que l'acide sulfurique cristallise à un froid de -10 ou -12 degrés et qu'il se congèle à 0° et même au-dessus, si on l'étend d'une petite quantité d'eau. (4) Il se congèle à 0 degré et au-dessus, si on l'étend d'une proportion d'eau.

M. Chevreul dit (5) : L'acide sulfurique à 1,845 se congèle à -20 degrés ; l'acide à deux proportions d'eau se congèle à quelques degrés au-dessous de zéro, et conserve l'état solide à la température de $+7$ degrés.

Berzelius (6) avance que l'acide sulfurique ordinaire se congèle à -34 degrés, et celui d'une densité 1,78, à $+4$ degrés.

M. Mitscherlich fixe à -34 degrés la température à laquelle l'acide ordinaire se solidifie, et à 0 degré, le point de congélation de l'acide à deux proportions d'eau.

M. Graham (7) porte à -34 degrés le point de congélation de l'acide sulfurique à une proportion d'eau.

Toutes ces indications, ajoute M. Jacquelin, se réduisent, d'une part, aux températures -25 , -12 , -20 , -34 , -38 degrés pour le point de congélation de l'acide sulfurique à une proportion d'eau, et de l'autre à 0 , $+4$, $+5$, $+7$, $+9$ degrés pour la solidification de l'acide à deux proportions d'eau.

Tant de désaccord dans les résultats, s'explique en admettant que les observateurs n'ont pas fait usage d'acide à composition constante, et qu'enfin les conditions d'expérience ont été différentes pour chaque observation.

Les expériences de M. Jacquelin (1850) mirent fin à ces incertitudes. Il trouva, par de minutieuses recherches, que les degrés du thermomètre centigrade qui correspondent à la solidification de ces acides, sont :

Pour l'acide SO^3 , HO 0° ,
et pour l'acide SO^3 , 2HO . . . $+8^{\circ}$

(1) Tome II, page 103.

(2) Tome III, page 178

(3) Tome IV, page 205, édition 1827.

(4) Édition 1834, page 319.

(5) Tome I, page 28, édition 1830.

(6) Tome II, page 13, édition 1826.

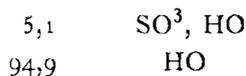
(7) Tome I, page 326

Les observations de Morveau et de Keir étaient donc les plus approchées de la vérité.

Suivant M. Jacquelain, la cause de toutes les discordances que nous venons de passer en revue, provient d'une ingénieuse remarque qu'il fit : c'est que si les acides précédents donnent dans des tubes ouverts et à la pression atmosphérique les valeurs qu'il a trouvées, il n'en est plus de même si l'on soumet à la congélation ces liquides dans les mêmes tubes scellés : ces derniers refusent de cristalliser par un froid de -35 degrés.

Quant aux autres hydrates, $\text{SO}^3, 3 \text{HO}$, $\text{SO}^3, 4 \text{HO}$, &c., M. Jacquelain a constaté qu'à la pression ordinaire, ils restent liquides jusqu'à -20 degrés.

Je crois néanmoins à quelques exceptions, car j'ai remarqué dans des acides industriels un hydrate indéterminé, composé de :



qui cristallise à la température de -4 degrés.

En 1853, M. Marignac reprenant le sujet traité par M. Jacquelain, fut surpris de se trouver en contradiction avec ce savant, en constatant le point de congélation de l'acide rigoureusement monohydraté qu'il obtint en congelant de l'acide fumant.

Soumis au froid, ce produit se scinde en une partie liquide et une partie cristallisée. M. Marignac trouva l'excès d'acide anhydre tout entier dans la partie liquide, et après avoir à plusieurs reprises fondu et congelé de nouveau la partie cristallisable, il lui trouva la composition rigoureuse de l'acide monohydraté, et put constater par plusieurs expériences que la congélation de ces cristaux s'opérait à $+10^{\circ}5$.

Croyant d'abord à un fait d'isomérisie entre des acides préparés par des procédés différents, il reprit les expériences faites par M. Jacquelain sur de l'acide commercial concentré par une ébullition prolongée, et obtint une cristallisation s'opérant à $-\frac{1}{2}$ degré, chiffre qui s'accorde sensiblement avec celui de M. Jacquelain; mais il remarqua que cet acide donné comme monohydraté par M. Jacquelain renfermait un peu d'eau en excès et ne constituait pas un hydrate défini, car il se séparait en deux parties par la cristallisation.

C'est donc, dit-il, la présence d'un acide plus étendu et non congelable, qui a fait descendre à 0° le point de congélation de cet acide dans les expériences de M. Jacquelain.

Quoi qu'il en soit, j'ai pu remarquer dans mes essais personnels la stabilité fréquente, à l'état liquide, de l'acide monohydraté à la température 0° . M. Marignac l'avait du reste déjà constatée en s'exprimant ainsi dans son intéressant mémoire : « L'acide monohydraté jouit éminemment de la propriété de demeurer liquide bien au-dessous de son point de fusion. Souvent je l'ai vu passer la nuit bien au-dessous de 0 degré sans se congeler. Dans ce cas, l'agitation seule ne détermine pas en

général la cristallisation, mais si l'on y introduit quelques parcelles de cristaux du même acide extrait d'un autre flacon, aussitôt elle se produit et se propage rapidement dans toute la masse. Le thermomètre remonte immédiatement à $+ 10^{\circ} 5$.

Aussi faut-il avoir soin, dans sa préparation pour chacune des cristallisations successives qu'on veut opérer, d'arrêter sa fusion lorsqu'il reste encore quelques cristaux dont la présence empêche le liquide de se refroidir sans cristalliser au-dessous de son point de congélation. La présence d'un petit excès d'acide anhydre paraît s'opposer à ce phénomène : la congélation se fait alors beaucoup plus facilement, bien que le point de fusion en soit réellement abaissé. Cependant un excès trop considérable d'acide anhydre s'oppose complètement à la congélation.

Ces dernières remarques expliquent donc la possibilité de prendre à 0 degré la densité de tous les hydrates d'acide sulfurique depuis l'acide monohydraté jusqu'à l'eau à peine acidulée. Cette détermination rigoureuse sera pour moi la base de mes chiffres de contractions dont je vais maintenant m'occuper.

CHAPITRE II.

DE LA CONTRACTION A 0 DEGRÉ.

§ 1.

De la fraction de contraction ou de dilatation en général.

Je quitte ces généralités historiques et préliminaires ; elles m'ont paru nécessaires pour expliquer le but de cette étude et la nature du corps qui en est l'objet. Je vais maintenant aborder la partie de ce travail où je décrirai mes essais. Je ne saurais néanmoins me décider à une relation toute personnelle, et si j'ai trouvé sur ma route d'intéressants résultats à citer, de grands noms à rappeler, on me permettra, je l'espère, de revenir parfois, pour quelques instants, à l'histoire de la science, de reprendre souvent les questions à leur naissance, de les suivre même dans les errements de leur enfance, et de les amener à l'état où les savants d'aujourd'hui nous permettent de les considérer.

Si nous prenons d'une part de l'acide sulfurique, et d'autre part, de l'eau, si nous mesurons exactement la somme des volumes de ces deux liquides, puis que nous les mêlions, nous serons surpris de remarquer que le volume de notre mélange est loin de reproduire cette somme trouvée ; il est plus petit et l'on dit qu'il y a eu *contraction*.

Si maintenant nous répétons cette expérience sur des dissolutions bien jaugées, (dans certaines conditions de température et de proportions) de carbonate ou de phosphate de soude, par exemple, et sur de l'eau en volume connu, nous remarquerons un phénomène analogue, mais de sens inverse. Les deux liquides en se mélangeant ont augmenté de volume, et l'on dit qu'il y a eu *dilatation*.

Réunissons par l'algèbre ces deux phénomènes dans une formule commune, et disons :

Soit un mélange de deux liquides, dont les poids sont p et p' , les volumes v et v' .

Le mélange aura un poids $P = p + p'$; et si l'action moléculaire n'a joué aucun rôle, le volume du mélange sera $v + v'$. Je l'appelle V^m et j'appelle D^m la densité correspondante.

Si la combinaison a modifié la constitution atomique des éléments mis en présence, le volume et la densité auront varié et auront pris des valeurs que je désigne par V_c , D_c .

Appelant φ la contraction ou la dilatation opérée par la combinaison, on a pour φ la valeur.

$$\varphi = \frac{V_c - V_m}{V_m} = \frac{D_m}{D_c} - 1$$

Appliquons cette formule à la recherche des contractions dans les mélanges d'acide sulfurique monohydraté et d'eau.

Remarquons que φ serait toujours négatif puisqu'il y a toujours contraction, comme nous le verrons plus tard : pour ne pas donner dans tout le cours de ce travail une série de résultats négatifs, je donnerai au sens de variation appelé *contraction* une formule distincte.

Sachant que φ indiquera forcément une contraction, nous pourrons écrire :

$$\varphi = \frac{V^m - V^c}{V^m} = 1 - \frac{D^m}{D^c}$$

Dans cette formule, je suppose la température constante et j'indiquerai son évaluation de la manière suivante :

$$\varphi_t = 1 - \frac{D_t^m}{D_t^c}$$

φ_t indiquant la contraction à la température t ,

D_t^m , D_t^c , les densités à la température t .

Dans tous les calculs qui vont suivre, je supposerai que je prends pour en faire le mélange des poids p d'acide monohydraté et p' d'eau, tels que

$$P = p + p' = 1 \text{ kilog.}$$

$$\text{J'aurai donc } \varphi = 1 - \frac{1}{D^c}.$$

Prenons donc un acide dilué quelconque, la détermination expérimentale de sa densité nous donne D^c .

L'analyse chimique nous donne p et p' .

Connaissant la densité exacte de l'eau et de l'acide monohydraté, ces densités appliquées à p et p' nous donnent les valeurs v et v' , c'est-à-dire V^m , et par suite :

$$D^m = \frac{1}{V^m}$$

En résumé, la détermination de φ exige :

- 1° La détermination de la densité du composé ;
- 2° L'analyse chimique qui en indique la composition ;
- 3° La connaissance exacte de la densité des deux extrêmes de l'échelle, c'est-à-dire de l'eau et de l'acide monohydraté ;
- 4° Un simple calcul de ces éléments pour introduire des valeurs numériques dans l'expression algébrique de φ .

Telle est la marche que j'ai suivie. Entrons maintenant dans le détail de ces opérations.

§ 2.

Des recherches faites sur les densités de l'acide sulfurique.

Le premier chiffre de densité de l'acide sulfurique que j'ai pu trouver, nous est donné par Morveau, qui annonça, en 1790, que :

100 parties de cet acide composées de $\left. \begin{array}{l} 19,8 \text{ soufre} \\ 9,2 \text{ oxygène} \\ 71,0 \text{ eau} \end{array} \right\}$ ont pour densité 1,84.

En 1792, Kirwau, dans son ouvrage sur « la force des acides », parle d'une

manière fort obscure, d'un acide de densité 2,00 à 60 degrés Fahrenheit (16 degrés centigrades); acide qu'il n'a pu obtenir, ce qui ne nous étonnera nullement, mais qu'il adopte comme étalon : puis il construit une table des quantités de cet acide étalon, contenues dans les acides d'une pesanteur spécifique inférieure. Cette table n'a évidemment aucun mérite sérieux.

Vauquelin, en 1810, publia⁽¹⁾ une table exprimant les quantités d'acide sulfurique à 66°, contenues dans des mélanges d'eau et de cet acide à divers degrés à l'aréomètre. Il commença par déterminer le poids spécifique de l'acide à 66°, et trouva pour ce nombre 1,842 à 12 degrés Réaumur (15 centigrades).

Vauquelin, en publiant cette table, va lui-même au-devant du reproche qu'on pourrait lui adresser, celui d'avoir de trop grands intervalles; il ajoute qu'on pourra obvier à cet inconvénient en déterminant par une règle de trois les valeurs correspondantes aux acides compris entre les intervalles.

En 1816, d'Arcet compléta cette table en comblant ces lacunes, du moins pour les degrés auxquels l'acide s'emploie le plus ordinairement.

Ses chiffres ont été déterminés par la température de 12 Réaumur (15 centigr.), et l'acide type 66° avait pour densité 1,844.

J'ai mis sous forme de courbe (planche 1), ces deux tables que l'on trouve du reste dans tous les traités de chimie.

Les petites divergences qui existent entre cette table et celle de Vauquelin ont probablement pour cause la différence de densité des acides étalons; il faut joindre à cela qu'à cette époque, la détermination des densités ne présentait pas la rigoureuse exactitude que nous pouvons lui donner aujourd'hui. J'ajouterai aussi que j'ai rarement trouvé deux aréomètres, même étalons, qui soient parfaitement d'accord, ou s'ils le sont à une température, la discordance a lieu si cette température varie; j'en conclus que toutes les mesures qui se rapporteront aux degrés aréométriques présenteront rarement des résultats identiques et n'offriront guère de garanties d'exactitude.

En 1815, il a paru dans le *Chemical Essays*⁽²⁾, une table publiée par Parkes, plus complète que les précédentes, mais dans laquelle l'auteur a employé dans ses expériences de l'acide à 1,849, et où une grande partie des résultats ont été fournis par le calcul, ce qui laisse quelque doute sur leur exactitude.

En 1848, M. Bineau voulant mettre fin à toutes ces incertitudes, dressa un tableau représentant la valeur exacte des dilutions aqueuses de l'acide sulfurique monohydraté. J'aurai lieu, un peu plus loin, de faire quelques remarques au sujet d'une partie incidente de son intéressant travail; pour le moment, je me contenterai de signaler les résultats qu'il a obtenus.

M. Bineau s'est servi d'acide sulfurique pur distillé, il déterminait la composition de ses mélanges par une liqueur titrée de carbonate de soude et en prenait la densité au moyen d'appareils analogues à ceux de M. Regnault.

(1) Annales chimie et physique, t. 76

(2) T. II, page 444.

Je reproduis ici les résultats qu'il a obtenus et qui sont marqués par une astérisque; entre ces résultats sont placés les chiffres qu'il a déduits par interpolation.

ACIDE SO ³ , HO pour 100.	DENSITÉ A 0°	ACIDE SO ³ , HO pour 100.	DENSITÉ A 0°
0,00	1,000	* 73,30	1,6675
* 3,86	1,028	74,00	1,676
5,00	1,035	* 74,20	1,6773
* 7,10	1,051	* 74,70	1,685
10,00	1,073	75,00	1,688
* 11,70	1,086	* 75,50	1,6935
15,00	1,112	76,00	1,700
* 17,50	1,131	77,00	1,712
20,00	1,151	78,00	1,724
* 21,40	1,162	* 78,40	1,729
25,00	1,192	79,00	1,736
30,00	1,232	80,00	1,748
* 32,20	1,250	* 80,20	1,750
35,00	1,274	81,00	1,759
40,00	1,317	82,00	1,770
* 42,20	1,336	83,00	1,781
45,00	1,362	84,00	1,791
* 48,90	1,399	* 84,10	1,792
50,00	1,410	85,00	1,800
55,00	1,460	86,00	1,808
* 56,40	1,475	* 86,60	1,813
60,00	1,514	87,00	1,816
* 63,40	1,553	88,00	1,823
65,00	1,570	* 88,40	1,828
66,00	1,581	89,00	1,830
67,00	1,593	90,00	1,836
* 67,60	1,600	91,00	1,841
68,00	1,605	92,00	1,845
* 68,20	1,608	93,00	1,848
69,00	1,617	* 93,50	1,8495
70,00	1,628	94,00	1,850
* 70,30	1,632	94,50	1,851
71,00	1,640	95,00	1,852
* 71,30	1,643	96,00	1,853
* 71,70	1,648	* 97,00	1,8545
72,00	1,652	98,00	1,855
* 72,90	1,663	* 98,50	1,856
73,00	1,664	99,00	1,8564
* 73,10	1,666	100,00	1,857

Voici, maintenant, ce qu'ajoute M. Bineau : « L'aptitude de l'acide bihydraté à la surfusion, m'a rendu facile la détermination à 0° de la densité de l'acide à 84,1 pour cent de richesse, conservant encore l'état liquide.

» Cet acide qui, liquide, ne pesait spécifiquement que 1,792, a offert à la même température, après congélation, une densité d'environ 1,951. Sa composition s'éloignait bien peu de celle de l'acide bihydraté, puisque dans 100 parties de celui-ci, la théorie assigne une proportion de 84,5 d'acide monohydraté. Voudrait-on déduire du tableau qui précède la composition d'un acide sulfurique dont on aurait observé la densité à une température supérieure à 0 degré, il faudrait ramener la densité observée à ce qu'elle serait à zéro. On pourrait, à cet effet, se baser sur les données suivantes qui résument approximativement une autre série d'expériences.

DENSITÉ DE L'ACIDE à 0 degré.	DIMINUTION DE DENSITÉ pour un échauffement de 10 degrés.
1,04	0,002
1,07	0,003
1,10	0,004
1,15	0,005
1,20	0,006
1,30	0,007
1,45	0,008
1,70	0,009
1,85	0,0096

» A l'aide des résultats mentionnés précédemment, j'ai composé la table qui suit :

ACIDE CONCENTRÉ pour 100.	DENSITÉ à 15 degrés.	ACIDE CONCENTRÉ pour 100.	DENSITÉ à 15 degrés.
5	1,032	55	1,448
10	1,068	60	1,501
15	1,106	65	1,557
20	1,144	70	1,615
25	1,182	75	1,675
30	1,223	80	1,734
35	1,264	85	1,786
40	1,306	90	1,822
45	1,351	95	1,838
50	1,398	100	1,842

« Les densités que j'ai obtenues sont un peu inférieures à celles qu'ont trouvées MM. Parkes et Ure. Peut-être leur acide sulfurique était-il souillé par une petite quantité d'acide azoté, dont on ignorait alors la nécessité de se méfier. »

Il résulte au contraire une concordance satisfaisante entre mes résultats et la pesanteur spécifique assignée par M. Gay-Lussac à l'acide sulfurique concentré (1). Tandis que, suivant M. Parkes, le produit contenant 99 pour cent d'acide monohydraté, pèse spécifiquement 1,8485 à 15 degrés, M. Gay-Lussac attribue, la température étant la même, une densité de 1,8427 à l'acide le plus concentré qu'il ait pu obtenir. Ce liquide contenait du reste, ajoute l'illustre savant, un peu au-delà d'une proportion d'eau; mais l'excès en était fort petit, de manière à pouvoir être négligé.

A cette occasion, je mentionnerai divers essais que j'ai faits de mon côté, pour amener par concentration l'acide sulfurique à l'état monohydraté. Il ne m'a pas été possible d'arriver à un produit contenant moins de 1 pour cent d'eau en sus de la composition assignée par la théorie. Ce fut peut-être l'effet de l'énergique avidité de l'acide pour la vapeur aqueuse de l'air s'exerçant pendant le refroidissement malgré les précautions employées.

Même en faisant bouillir de l'acide sulfurique et distillant le résidu, j'ai encore trouvé dans le liquide obtenu environ 1 pour cent d'eau en excès, qui sans doute avait été absorbée à l'air atmosphérique. Pour des expériences d'une très-grande précision, on préparera donc difficilement des liqueurs titrées en ne voulant prendre pour point de départ que l'acide sulfurique monohydraté.

§ 3.

De l'emploi des courbes graphiques.

Pour montrer d'une manière plus sensible les écarts qui existent dans les résultats de ces savants, je n'ai pas cru trouver un meilleur moyen que de représenter graphiquement l'ensemble de leurs solutions.

J'ai donc mis sur un canevas préparé à cet effet les densités trouvées, sous forme d'ordonnées, et négligeant complètement la question toute industrielle des degrés Baumé, j'ai mis en abscisses les proportions d'acide monohydraté contenues dans 1 kilog. de la substance essayée; puis j'ai relié toutes ces solutions particulières par une courbe continue.

Je ne saurais trop insister sur les nombreux avantages que présente cette représentation graphique; je l'ai toujours invoquée à mon secours chaque fois que l'occasion s'en est présentée. L'inspection d'une pareille courbe peut faciliter à l'algébriste la recherche de la fonction, tandis qu'elle montre à l'expérimentateur si ses expériences sont régulières ou non, si les points dessinent une ligne brisée ou continue, etc. On découvre ainsi les expériences fautives quand elles s'écartent acci-

(1) Ann. de chimie et physique, 2^e série, tome XXXIX.

dentellement de la trace des autres. Si l'on a fait plusieurs séries de mesures, en changeant soit les appareils, soit l'échantillon de la substance, soit enfin une circonstance quelconque des expériences, on voit en comparant les courbes correspondantes, se dessiner les erreurs constantes dépendant de ces appareils, de cette substance, et en général des circonstances qui ont été modifiées.

La construction graphique facilite donc éminemment la discussion des résultats, puisqu'elle les offre tous à l'œil en même temps dans leur ordre et dans leur grandeur.

La courbe moyenne que l'on mène ensuite, que l'on dirige par les points les mieux alignés et qui sont le plus probablement exacts, représente la loi continue du phénomène.

En mettant sous forme de courbe les densités trouvées par Vauquelin, d'Arcet et M. Bineau, j'ai dû, pour rendre les chiffres comparables, mettre en courbe le second tableau de M. Bineau : les trois tables se trouvent alors dans les mêmes conditions de température (15 degrés centigrades).

L'inspection de ces trois courbes que j'ai représentées (planche 1) nous montre au premier abord que Vauquelin et d'Arcet ont dû fréquemment s'écarter de la vérité, si toutefois ils l'ont parfois cotoyée. Il serait en effet difficile de faire passer une courbe continue par les points que donnent leurs chiffres : ces points ne peuvent que laisser entrevoir la nature de cette courbe.

M. Bineau, au contraire, nous fournit par ses résultats une courbe parfaitement nette, sans jarrets ni brisures, sans points singuliers, et qui par son aspect nous dirait seule que ses chiffres sont vraisemblables, si la perfection des moyens de détermination qu'il a employés ne nous portait d'avance à croire qu'ils doivent être vrais.

Conclure de là au premier abord qu'ils sont absolument rigoureux serait un excès de confiance, et je n'aurais pu baser sur ces données seules la recherche des contractions opérées, sans m'exposer à être blâmé de n'avoir pas au moins essayé d'en affirmer par mes vérifications la presque complète exactitude.

§ 4.

Des procédés que j'ai employés pour la préparation et l'analyse des acides.

Tels étaient les documents dont je pouvais disposer, lorsque j'entrepris mes expériences, et voici dans quel ordre et avec quels procédés je les ai exécutés :

Préparation des produits ; analyse de ces produits, détermination de leurs densités.

Pour la préparation des produits, j'ai pris de l'acide commercial à 66° ; cet acide peut contenir, comme on le sait, du sulfate de plomb et de fer, des acides nitreux et de l'acide arsenique. J'ai séparé par une première distillation cet acide des

sulfates de plomb et de fer qu'il dissolvait, puis je l'ai étendu d'eau, et dans cette dilution j'ai fait passer un courant d'acide sulfureux. J'ai, de la sorte, détruit les principes nitreux, et transformé l'acide arsenique en acide arsenieux, puis j'ai précipité ce dernier par un courant d'hydrogène sulfuré, et j'ai laissé le dépôt se faire à une douce chaleur.

☞ Cette série d'opérations m'a donné un acide étendu mais pur. J'en ai mis à part une fraction qui, mélangée soit avec de l'eau distillée, soit avec de l'acide plus concentrée m'a fourni quelques uns des acides à divers degrés dont j'ai déterminé ensuite la densité.

Le reste de cette dilution a été soumis à une série de distillations et d'ébullitions.

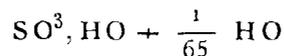
Gwelin a dit quelque part que si on distille de l'acide concentré, il se forme une espèce de dédoublement, la première moitié est fort riche en acide anhydre, et la seconde beaucoup plus faible : je n'ai pu vérifier ce fait, mais je dois dire que je me suis fort bien trouvé dans mes dernières distillations, de ne recueillir que le second tiers, pour la préparation de l'acide le plus concentré possible.

Toutes mes déterminations analytiques ont été faites en traitant un poids donné d'acide par le chlorure de baryum, et en pesant le sulfate de baryte obtenu. La filtration de ce produit, que l'on sait être souvent fort difficile, est singulièrement facilitée par l'addition d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque pur qui, par une action de présence qui n'est pas expliquée encore, je crois, laisse passer limpides les liquides qui passent si fréquemment louches. J'ai tenu compte dans ces analyses de la légère solubilité du sulfate de baryte dans les acides, et j'ai adopté la correction indiquée par Gerhardt « 1 partie de sulfate de baryte se dissout dans 4800 parties d'acide chlorhydrique faible et chaud. » Cette correction permet d'abuser sans crainte du lavage, pourvu que l'on reçoive dans des flacons jaugés les liquides filtrés.

Mes premières recherches ont été dictées par cette remarque que si M. Bincau, par des ébullitions successives d'acide concentré, n'avait pu obtenir l'acide monohydraté, les travaux postérieurs de M. Marignac permettaient de préparer par cristallisation ce produit défini.

L'acide le plus concentré que la distillation ait pu me fournir, m'a donné à l'analyse 99.72 SO³, HO pour 100 d'acide pesé.

Cela donnerait environ la composition :



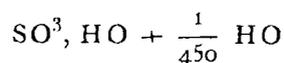
J'ai trouvé pour la densité de ce produit à 0 degré 1,857.

D'autre part, j'ai pris ce même acide dans lequel j'ai mis de l'acide sulfurique anhydre ; j'ai fait dissoudre celui-ci par une légère chaleur, puis j'ai introduit dans des flacons à l'émeri que j'ai portés dans un bain-marie d'acide 66. Portant le tout à la température 200° environ, j'ai ainsi chassé l'excès d'acide anhydre, tout en

protégeant en quelque sorte contre l'action hygrométrique à laquelle j'opposais la vaste surface de l'acide du bain-marie.

Sans attendre le refroidissement complet, je bouchais mes flacons.

Cet acide, analysé comme le précédent, m'a donné pour 100 parties :
99,95 SO³, HO, ce qui correspond environ à la formule



Cet acide m'a donné pour densité à 0 comme le précédent

1,857

Tout me porte à croire, vu sa facile cristallisation, que c'est de l'acide ayant rigoureusement un équivalent d'eau, et que le petit excès d'eau trouvé tient à une absorption hygrométrique pendant la pesée.

§ 5

Détermination de la valeur D^m à 0°.

La connaissance de l'expression que nous avons désignée par D^m, (c'est-à-dire de la densité fictive que donnerait un mélange d'eau et d'acide monohydraté, si la combinaison ne venait pas modifier cette valeur) n'exige comme données expérimentales que deux chiffres : la densité de l'acide monohydraté et celle de l'eau.

Ainsi que M. Bineau j'ai pris pour unité la densité de l'eau à 0 degré, reste à connaître la densité de l'acide monohydraté à la même température.

M. Bineau lui assigne la valeur

1,857

mes expériences m'amènent à la même conclusion. En effet, M. Bineau trouve par expérience 1,856 pour l'acide contenant 98,5 SO³, HO.

De mon côté, mes essais m'ont donné 1,857... pour l'acide contenant 99,72 SO³, HO et 1,857... pour l'acide contenant 99,95 SO³, HO.

La courbe qui passe par ces trois résultats est devenue si voisine d'une horizontale, que pour l'abscisse 100,00 l'ordonnée est coupée par cette courbe en un point qui correspond encore à 1,857.

S'il était possible d'atteindre avec exactitude la décimale suivante, nous y trouverions peut-être une variation, mais la sensibilité de ma balance et la capacité de mes flacons à densité ne m'ont pas permis cette recherche, peut-être bien minutieuse, lorsqu'il s'agit d'un liquide aussi hygrométrique. J'adopte donc, sans hésitation, pour la densité de l'acide monohydraté, à 0° le chiffre

1,857.

§ 6.

Détermination expérimentale des densités D_0 à 0 degré.

Pour déterminer les densités réelles à 0° de divers échantillons d'acides sulfuriques purs et plus ou moins dilués, je me suis servi du flacon de M. Regnault. Les flacons que j'ai employés avaient une capacité de 40 centimètres cubes environ, et la balance dont j'ai fait usage pouvait peser 100 grammes en donnant exactement le milligramme.

J'ai commencé par déterminer exactement le volume de mon flacon à 0°, en employant la méthode suivante qui ramène au vide toutes les pesées.

Soient :

- « Π la tare du flacon plein d'eau à une température t .
- « V le volume du flacon.
- « K le coefficient de dilatation du verre du flacon.
- « $(1 + \delta t)$ la dilatation de l'eau.
- « a le poids d'un centimètre cube d'air.
- « F le flacon.

On a :

$$\Pi = F + \frac{V(1 + Kt)}{1 + \delta t} - V(1 + Kt)a.$$

On vide le vase, et le remettant dans la balance, on y ajoute pour rétablir l'équilibre un poids apparent $(P)(1 - \sigma)$

On a :

$$\Pi = F + (P)(1 - \sigma)$$

Retranchons, il vient :

$$V(1 + Kt) \left(\frac{1}{1 + \delta t} - a \right) = (P)(1 - \sigma).$$

D'où la valeur de V .

Opérant ainsi à une température $t = 15^\circ$ j'ai adopté pour K la valeur 0,00025.

Les tables de M. Isidore Pierre et les tables plus récentes encore de M. Frankeulein m'ont donné pour la valeur :

$$(1 + \delta_{15}) \dots 1,000727.$$

Pour a j'ai adopté $0^{\text{sr}}.00129$ en négligeant les modifications que font subir à (a) les variations de pression et d'humidité de l'air.

Je désigne par (P) la valeur dans le vide d'un poids marqué P.

$$\text{On a la relation } P = (P) \left(1 - \frac{0,00129}{d} \right)$$

$$\text{ou pour abrégé : } P = (P) (1 - \sigma)$$

σ est donné dans des tables.

Pour le laiton $\sigma = 0,000154$.

Pour le platine ($1 - \sigma$) est négligeable ; je n'ai, du reste, employé en platine que les subdivisions du gramme.

Par ce procédé et avec ces coefficients, j'ai trouvé pour le volume d'un flacon à 0° :

1 ^{re} expérience.	41, 9248
2 ^e expérience.	41, 9254
Moyenne.	41, 9251
Volume adopté.	41, 925

Cela étant, j'ai rempli mon flacon avec l'acide à essayer, puis, le mettant dans un bain de glace fondante pendant une demi heure environ, j'enlevais avec un tortillon de papier filtre, tout ce qui dépassait le trait marqué, jusqu'à ce que le niveau soit parfaitement constant, puis je l'essuyais avec soin et ne le portais dans la balance qu'une fois qu'il avait pris une température un peu supérieure à celle de l'enceinte de la balance afin d'éviter un dépôt de rosée pendant la pesée.

Voici comment se faisait cette pesée :

J'ai pris une tare π' composée de petits ustensiles de laboratoires en platine, puis j'ai fait et vérifié à chaque fois la pesée :

$$\pi' = F + (P) (1 - \sigma)$$

c'est-à-dire la pesée du flacon vide; ce qui m'a donné la valeur (P).

Puis, pour chaque échantillon, j'ai fait, une fois le flacon plein, la pesée suivante :

$$\pi' = F + Vx - Va + (P') (1 - \sigma).$$

Rétranchant ces deux formules, il vient :

$$x = \left((P) - (P') \right) \left(\frac{1 - \sigma}{V} \right) + a.$$

Connaissant V , et $1 - \sigma$, on voit que $\frac{1 - \sigma}{V}$ est une constante qu'on peut calculer une fois pour toutes; appelons la χ , la formule devient :

$$x = \left((P) - (P') \right) \chi + a.$$

Dans cette formule (P) , χ , a sont connus; il suffit donc d'y introduire la valeur (P') trouvée sur les poids marqués.

C'est ainsi que j'ai déterminé les densités données dans le tableau suivant : je mets en regard les chiffres correspondants que donnerait l'interpolation entre les résultats trouvés par M. Bineau.

ACIDE SO ³ , HO pour 100.	DENSITÉS que j'ai obtenues à 0 degré.	DENSITÉS CORRESPONDANTES de M. BINEAU.
0,00	1,000	1,000
13,2	1,095	1,097
39,6	1,310	1,312
47,9	1,387	1,387
56,0	1,474	1,470
65,2	1,575	1,574
71,9	1,650	1,650
72,80	1,662	1,662
73,10	1,6665	1,666
73,30	1,6685	1,6675
73,80	1,671	1,673
76,80	1,708	1,710
79,6	1,742	1,742
83,7	1,788	1,787
84,4	1,795	1,796
92,2	1,846	1,849
100,0	1,857	1,857

Mes résultats, comme on le voit, s'écartent fort peu des chiffres déduits du travail de M. Bineau. Les divergences sont, du reste, si faibles, qu'en superposant à la courbe des densités de ce savant, la courbe qui passe par les densités que j'ai trouvées, les deux courbes se confondent en une infinité de points, et les deux ordonnées qui diffèrent le plus ne diffèrent que de 0,0025 de leur longueur. J'ai représenté (planche 2) cette superposition. On comprendra donc pourquoi

je n'ai pas cru devoir essayer une nouvelle interpolation entre mes résultats, et pourquoi je n'ai pas hésité à me servir de sa table, sauf pour un cas particulier auquel je m'arrêterai plus loin.

§ 7.

Du calcul des contractions à 0°

Prenons maintenant la formule

$$\varphi_0 = 1 - \frac{D_0^m}{D_0^c}$$

dans laquelle nous avons tous les éléments voulus pour la connaissance de φ_0 .

En y portant les valeurs maintenant connues de D_0^m et D_0^c , je suis arrivé au tableau suivant :

ACIDE SO ³ , HO pour 100.	FORMULE CHIMIQUE.	CONTRACTION φ_0 par litre.
		Litre.
0,0	HO	0,0000
5,0		0,0116
10,0	SO ³ , 50 HO	0,0233
15,0		0,0342
15,8	SO ³ , 30 HO	0,0357
20,0		0,0426
22,2	SO ³ , 20 HO	0,0476
25,0		0,0521
28,0	SO ³ , 15 HO	0,0560
30,0		0,0585
35,0		0,0644
37,7	SO ³ , 10 HO	0,0669
40,0		0,0691
40,5	SO ³ , 9 HO	0,0698
43,7	SO ³ , 8 HO	0,0729
45,0		0,0734
47,5	SO ³ , 7 HO	0,0765
50,0		0,0787
52,1	SO ³ , 6 HO	0,0806
55,0		0,0822
57,6	SO ³ , 5 HO	0,0850
60,0		0,0872

ACIDE SO ³ , HO pour 100.	FORMULE CHIMIQUE.	CONTRACTION φ 0 par litre.
		Litre.
64,4	SO ³ , 4 HO	0,0898
65,0		0,0905
70,0		0,0928
71,0		0,0934
72,0		0,0939
73,0		0,09385
73,1	SO ³ , 3 HO	0,09425
73,3		0,09374
74,0		0,09369
75,0		0,0942
75,5		0,09366
76,0		0,0941
77,0		0,0941
78,0		0,09397
78,4	SO ³ , 5/2 HO	0,09392
79,0		0,09390
80,0		0,0933
81,0		0,0922
82,0		0,09096
83,0		0,0898
84,0		0,0883
84,5	SO ³ , 2 HO	0,0870
85,0		0,0861
86,0		0,0830
87,0		0,0798
88,0		0,0763
89,0		0,0727
90,0		0,0670
91,0		0,0636
91,6	SO ³ , 3/2 HO	0,0603
92,0		0,0586
93,0		0,0509
94,0		0,0455
95,0		0,0348
96,0		0,0314
97,0		0,0249
98,0		0,0157
99,0		0,0082
100,0	SO ³ , HO	0,0000

J'ai mis ce tableau sous forme de courbe (planche 3). L'examen de cette courbe nous représente à l'œil la manière dont croissent les contractions suivant une ligne convexe qui atteint graduellement un maximum où elle devient horizontale, pour s'infléchir de nouveau et redescendre brusquement et presque en ligne droite.

Introduisons dans ce tableau et dans cette courbe les mélanges qui donnent lieu à des proportions définies, et nous remarquons immédiatement que le maximum de contraction paraît correspondre *sensiblement* au composé $\text{SO}^3, 3 \text{HO}$

§ 8.

Du maximum de contraction.

Cette dernière remarque aurait, à ce qu'il paraît, déjà été faite par le docteur Ure, dans un travail que je n'ai pu me procurer : M. Bineau, en nous le disant, attribue ce fait à l'effet du hasard ; je ne saurais passer aussi légèrement que lui sur ce fait sans l'approfondir, et ce qui m'y a arrêté c'est que ce cas n'est pas isolé : ainsi nous trouvons dans un minutieux travail publié par M. Ruau, que les contractions produites par un mélange d'alcool et d'eau présentent un maximum bien net correspondant rigoureusement à une combinaison définie qui est l'alcool à 6 équivalents d'eau.

Reprenons donc le calcul des contractions voisines du maximum, en nous servant des données de M. Bineau. Nous obtenons les chiffres suivants :

ACIDE SO^3, HO pour 100.	FORMULE CHIMIQUE.	CONTRACTION $\%$ par litre.
		Litre.
70,0	$\text{SO}^3, 3 \text{HO}$	0,0928
71,0		0,0934
72,0		0,0939
73,0		0,09385
73,1		0,09425
73,3		0,09374
74,0		0,09369
75,0		0,09420
76,0		0,0941
77,0		0,0941
78,0		0,09397
79,0		0,09390
80,0		0,0933

Ce tableau nous montre dans le voisinage du maximum une hésitation et des variations que l'on trouvera bien plus sensibles encore si l'on jette les yeux sur

l'épure à très grande échelle que j'ai faite de ces résultats. Si ces irrégularités si minimes sont négligeables pour le reste de la courbe des contractions, elles ont pour le voisinage du maximum une assez grande importance, puisqu'elles empêchent de déterminer exactement ce point. J'ai donc cherché la cause qui a pu les produire, et ensuite le moyen d'y remédier.

M. Bineau a dosé ses acides par une liqueur titrée de carbonate de soude ; une certaine habitude que j'ai de ce mode de dosage me permettra d'exprimer ici la confiance un peu limitée que j'ai pour ce procédé lorsqu'il s'agit d'analyses exactes et rigoureuses ; et dans le cas qui nous occupe une variation de composition de quelques millièmes peut-être fort significative. C'est donc à cet égard que je me suis abstenu de l'imiter dans mes recherches en dosant par le chlorure de baryum. En même temps que j'obtenais ainsi une décimale de plus pour la composition de l'acide, je pouvais à une décimale de plus aussi la détermination de la densité, et suivant le chiffre ainsi obtenu, j'ajoutais un 5 ou un zéro. Ainsi, par exemple, soit la densité 1,666, en continuant le calcul on peut obtenir :

$$\left. \begin{array}{l} 1,6662 \dots\dots\dots \\ 1,6664 \dots\dots\dots \\ 1,6667 \dots\dots\dots \\ 1,6668 \dots\dots\dots \end{array} \right\} \text{j'écrivais} \dots\dots \left\{ \begin{array}{l} 1,6660 \\ 1,6665 \\ 1,6665 \\ 1,6670 \end{array} \right.$$

C'est ainsi que j'ai obtenu les résultats suivants pour le voisinage du maximum de contraction, résultats exclusivement tirés de mes recherches ; je n'ai fait usage de la burette que pour voir si mes liquides avaient à peu près la composition que voulais leur assigner.

RÉSULTATS TROUVÉS		NOMBRES ADOPTÉS		
Ac SO ³ , HO pour 100.	DENSITÉ.	Ac SO ³ , HO pour 100.	DENSITÉ.	CONTRACTION.
72,78	1,6620	72,80	1,6620	0,0942
72,81	1,6620			
73,07	1,6660	73,10	1,6665	0,0943
73,09	1,6665			
73,13	1,6665			
73,23	1,6680	73,30	1,6685	0,0943
73,28	1,6685			
73,33	1,6685			
73,80	1,6740	73,80	1,6740	0,0941
79,56	1,7415	79,60	1,7420	0,0936
79,65	1,7425			

Les chiffres que j'ai obtenus ainsi et non sans peine, sont moins nombreux, il est vrai, que ceux de M. Bineau; mais, mis sous forme de courbe, ils présentent, je crois, un peu plus de garanties d'exactitude, et semblent confirmer l'hypothèse d'un maximum correspondant rigoureusement à l'acide trihydraté. Je regrette que mes moyens d'opérer ne m'aient pas permis de calculer les densités avec une exactitude encore plus grande, cela aurait donné plus de poids encore à l'opinion que j'émetts.

En résumé, on peut remarquer que la contraction croît très-rapidement, lorsqu'on hydrate peu à peu l'acide monohydraté jusqu'à ce qu'on arrive au voisinage du composé à deux équivalents d'eau; puis elle ralentit presque aussi rapidement sa marche, s'arrête lorsque l'addition de l'eau amène à l'acide trihydraté, puis va sans cesse en décroissant de plus en plus, mais d'une manière plus lente et par suite plus facile à étudier. En comparant la courbe sinueuse des densités à la courbe correspondante des contractions, on remarquera que dans la première, le changement de sens de la courbure correspond au maximum de la seconde.

§ 9.

De la contraction entre les équivalents successifs.

Il m'a paru intéressant d'étudier ce que deviennent les contractions successives de chaque hydrate à équivalents définis lorsqu'il passe à l'état d'hydrate immédiatement supérieur.

Ainsi, le mélange de $\left\{ \begin{array}{l} 84,5 \text{ SO}^3, \text{HO} \\ 15,5 \text{ SO}^3, \text{HO} \end{array} \right\}$ donne 100 $\text{SO}^3, 2 \text{HO}$

et le volume se contracte de 0,087.

De même, le mélange formé de :

$\left. \begin{array}{l} 86,5 \text{ SO}^3, 2 \text{HO} \\ 13,5 \text{HO} \end{array} \right\}$ donne 100 $\text{SO}^3, 3 \text{HO}$

et le volume se contracte de 0,026.

Je vais indiquer comment j'ai obtenu ce dernier résultat; tous les autres ont été calculés par le même procédé.

L'équivalent de l'acide $\text{SO}^3, 2 \text{HO}$ est 58.

Pour le transformer en $\text{SO}^3, 3 \text{HO}$, il faut y ajouter 9.

$$\frac{58}{9} = \frac{1,00}{x} \quad x = 0,155$$

Donc, 1,00 SO³, 2 HO donne 1,155 SO³, 3 HO.

1 kilog. SO³, 2 HO, a pour volume à 0° 0,1556

Donc, s'il n'y avait pas combinaison,

1 kil., 1,55 SO³, 3 HO auraient pour volume 0,556 + 0,155

$$V^m = 0,711$$

$$D^m = \frac{P}{V^m} = 1,624$$

D'autre part, nous savons que

$$D_c = 1,666$$

et la formule $\varphi_0 = \frac{D_0^m}{D_0^c}$ nous donne

$$\varphi_0 = 0,026$$

Voici le tableau des résultats que m'ont donnés de semblables calculs.

1 équivalent	et 1 équivalent	donnent	CONTRACTION sur le volume du mélange
HO	SO ³ , HO	SO ³ , 2 HO	0,087
HO	SO ³ , 2 HO	SO ³ , 3 HO	0,026
HO	SO ³ , 3 HO	SO ³ , 4 HO	0,012
HO	SO ³ , 4 HO	SO ³ , 5 HO	0,011
HO	SO ³ , 5 HO	SO ³ , 6 HO	0,010
HO	SO ³ , 6 HO	SO ³ , 7 HO	0,003
HO	SO ³ , 7 HO	SO ³ , 8 HO	0,001
HO	SO ³ , 8 HO	SO ³ , 9 HO	0,000
41 HO	SO ³ , 9 HO	SO ³ , 50 HO	0,000

Ce tableau nous montre qu'à mesure que l'acide monohydraté prend successivement 1, 2, 3, &c. équivalents d'eau, la contraction est loin d'être la même pour chaque hydratation définie nouvelle; elle va sans cesse en diminuant très-rapidement, et devient nulle entre les acides à 8 et 9 équivalents. Je ferai remarquer ici un rapprochement entre ce fait et celui qui résulte des expériences de MM. Favre et Silbermann. Ces physiciens ont constaté qu'il n'y a plus de chaleur dégagée à partir du moment où les mélanges d'acide monohydraté et d'eau amènent à l'acide à 9 équivalents. En comparant, du reste, les chiffres des différences calorifiques

d'équivalent à équivalent qu'ils ont trouvés, avec ceux des différences volumétriques que je viens de donner, il est facile de remarquer entre ces deux faits un rapprochement simple, indiqué par un passage simultané des deux phénomènes par les mêmes phases.

CHAPITRE III.

DE LA CONTRACTION A 100 DEGRÉS.

§ 1.

Relation entre les contractions à diverses températures.

Jusqu'ici je me suis occupé de la contraction des divers hydrates d'acide sulfurique, ramenant toujours à 0° centigrade les données et les résultats; je vais maintenant chercher si la modification de température amène aussi une modification de contraction.

Prenons l'expression :

$$\varphi_0 = \frac{V_0^m - V_0^c}{V_0^m}$$

Que deviendra-t-elle si nous opérons à une température t ?

Le volume V_0^m se compose de $v + v'$ à t^0 il devient $v(1 + at) + v'(1 + bt)$

Posons :

$$V(1 + at) + v'(1 + bt) = V_0^m(1 + \delta t).$$

Nous en tirons :

$$v a + v' b = V_0^m \delta$$

$$\delta = \frac{v a + v' b}{V_0^m}$$

Nous appellerons δ le coefficient de dilatation du *mélange*; c'est-à-dire que si nous mélangions les deux liquides sans que la combinaison ait modifié leur mode respectif de dilatation, ce mélange aurait δ pour coefficient de dilatation.

Appelons maintenant d le coefficient réel de dilatation que l'expérience assigne au mélange une fois effectué.

A la température t le volume V_0^m deviendrait, s'il n'y avait aucune modification moléculaire étrangère :

$$V_0^m (1 + \delta t)$$

A la température 0 la contraction a donné au volume V_0^m la valeur V_0^c ; et ce volume élevé à la température t , nous donne :

$$V_0^c (1 + dt).$$

La contraction à la température t sera donc :

$$\varphi t = \frac{V_0^m (1 + \delta t) - V_0^c (1 + dt)}{V_0^m (1 + \delta t)}$$

$$\varphi t = \varphi_0 \left(\frac{1 + dt}{1 + \delta t} \right)$$

Pour que la contraction soit constante quelle que soit la température, il faudrait avoir :

$$\varphi t = \varphi_0$$

ce qui ne peut avoir lieu que si $\delta = d$.

Or, l'expérience et le calcul nous montrent que lorsqu'il y a combinaison ou décomposition, le coefficient fictif δ diffère toujours du coefficient vrai d .

Pour l'acide sulfurique, j'ai constaté et je montrerai plus loin que $\delta < d$.

Donc

$$1 + \delta t < 1 + dt$$

$$\varphi t < \varphi_0$$

Donc la contraction diminue à mesure que la température s'élève.

§ 2.

Détermination des densités à 100° et calcul des contractions.

Je vais maintenant répéter sur les mélanges faits à 100°, ce que j'ai dit des mélanges faits à 0°, et en déduire l'expression de φ dans la formule :

$$\varphi_{100} = 1 - \frac{D_{100}^m}{D_{100}^c}$$

En même temps que je déterminais la densité de divers échantillons d'acide, à la température 0°, je la déterminais aussi pour la température 100°; il en résulte que j'obtenais l'élément D₁₀₀; le calcul me donnait l'élément D₀; de là j'ai déduit les tableaux qui vont suivre.

Après avoir, par les procédés décrits plus haut, déterminé la densité d'un acide à 0°, voici comment j'opérais pour avoir la densité de ce même acide à 100°

Dans un vase de fonte rempli de sable fin et chauffé à 120 ou 130 degrés, j'introduisais un vase de verre contenant de l'acide commercial à 66 également porté à la température de 120° environ.

Cet acide ainsi protégé par son épaisse enveloppe de sable chaud, d'une perte trop rapide de chaleur par rayonnement, mettait un temps excessivement long à se refroidir et me servait de bain-marie.

Dans ce bain-marie, j'introduisais avec précaution mon flacon à densité, qui y plongeait jusqu'au-dessus du trait d'affleurement.

C'est avec intention que j'employais un bain-marie d'acide concentré, afin d'éviter les projections qu'aurait données tout autre liquide, si le flacon, venant à se rompre, y avait brusquement mélangé l'acide qu'il contenait.

L'introduction du flacon abaissait assez rapidement la température du bain-marie de quelques degrés seulement; mais une fois que l'équilibre calorifique s'était rétabli, la température mettait plus d'un quart d'heure à varier d'un degré. Une baguette de verre contournée en hélice servait d'agitateur, et deux thermomètres très-sensibles indiquaient la température du bain.

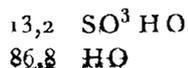
Avec une pipette de verre excessivement déliée, j'enlevais l'acide qui dépassait le trait d'affleurement, puis je refermais aussitôt le flacon: lorsque la température était restée stationnaire à 100° pendant un quart-d'heure et que, pendant ce temps, le niveau de l'acide dans le flacon, n'avait pas quitté le trait d'affleurement, je retirais le flacon et le laissais refroidir, puis je pesais, en remarquant que le volume V du flacon à 0° était devenu:

$$V' = V (1 + 0,0025)$$

$$D'ou \quad x (P - P') \left(\frac{1 - \sigma}{V'} \right) + a$$

J'aurais peut-être dû donner à σ et à a les changements de valeur que doit y apporter le changement de température, mais j'ai jugé cette correction parfaitement négligeable.

Je n'ai remarqué d'évaporation sensible dans le flacon que pour les acides très-dilués, aussi m'abstiendrai-je de donner les résultats un peu incertains que j'ai trouvés pour l'acide ainsi composé:



Voici le tableau des résultats que j'ai obtenus :

RÉSULTATS TROUVÉS.		NOMBRES ADOPTÉS.	
ACIDE SO ³ , HO pour 100	DENSITÉ.	ACIDE SO ³ , HO pour 100.	DENSITÉ.
		0,0 (eau)	0,9581 (Frankenheim.)
{ 39,6	1,247	39,6	1,246
{ 39,6	1,245		
47,9	1,316	47,9	1,316
56,0	1,393	56,0	1,393
65,2	1,487	65,2	1,487
71,9	1,562	71,9	1,562
{ 72,78	1,571	72,8	1,571
{ 72,81	1,571		
{ 73,07	1,575	73,1	1,5755
{ 73,09	1,576		
{ 73,13	1,575		
{ 73,23	1,5770	73,3	1,5775
{ 73,28	1,5775		
{ 73,33	1,5775		
73,8	1,583	73,8	1,583
76,8	1,618	76,8	1,618
79,6	1,649	79,6	1,649
{ 83,7	1,687	83,7	1,687
{ 83,7	1,687		
{ 84,4	1,6935	84,4	1,693
{ 84,4	1,6930		
92,2	1,749	92,2	1,749
94,5	1,758	94,5	1,758
{ 100,0	1,7625	100,0	1,763
{ 100,0	1,7635		

J'ai tracé la courbe de ces densités (Pl. IV) ainsi que celle des densités D_{100}^m calculées en prenant pour bases la densité 0,9581 de l'eau à 100 degrés donnée par M. J. Pierre et par M. Frankenlein, puis la densité 1,763 que j'ai trouvée pour l'acide monohydraté.

Portant ces densités dans l'expression $\varphi_{100} = 1 - \frac{D_{100}^m}{D_{100}^c}$ j'en ai déduit les contractions à 100° que j'ai mises également sous forme de courbe.

Le tableau suivant résume tous ces calculs :

QUANTITÉS D'ACIDE SO ³ HO pour 100.	DENSITÉ D ^c 100.	DENSITÉ D ^m 100.	CONTRACTION à 100°
0,0	0,9581	0,9581	0,000
30,0	1,171	1,109	0,0529
40,0	1,249	1,172	0,0617
50,0	1,336	1,241	0,0712
60,0	1,433	1,319	0,0796
70,0	1,539	1,407	0,0868
72,0	1,562	1,426	0,0871
72,8	1,571	1,434	0,0875
73,1	1,5755	1,4375	0,0875
73,3	1,5775	1,4395	0,0874
76,0	1,606	1,466	0,0872
80,0	1,652	1,509	0,0866
90,0	1,736	1,628	0,0623
100,0	1,763	1,763	0,000

L'inspection de ce tableau ainsi que celle de la courbe (Pl. V) nous montre que le maximum de contraction correspond encore à la combinaison SO³, 3HO. Il est probable qu'il en serait de même pour toute température.

Si nous comparons entre elles ces courbes, nous voyons que la température n'a pas modifié leur nature, et il nous est facile de remarquer qu'à mesure que cette température s'élève, les densités D^c et D^m tendent à se rapprocher et probablement à se confondre: en même temps que les contractions forment des courbes qui tendent à devenir de plus en plus horizontales, tout en gardant un maximum invariable dans son abscisse.

§ 3.

Coefficients moyens de dilatation entre 0 et 100.

La détermination exacte des densités à 0 et à 100 me permet d'en déduire par

le calcul, les coefficients moyens de dilatation entre ces deux températures des hydrates d'acide sulfurique.

Cette question, quoiqu'incidente dans ce travail, pourra néanmoins être de quelque utilité; car elle n'a pas été traitée encore dans aucune des études qui ont été faites sur les coefficients de dilatation.

L'expression $P = V_0^c D_0^c = V_{100}^c D_{100}^c$ donne :

$$\frac{D_0^c}{D_{100}^c} = \frac{V_{100}^c}{V_0^c} = 1 + 100 d$$

$$d = \frac{1}{100} \left(\frac{D_0^c}{D_{100}^c} - 1 \right)$$

On peut calculer de même le coefficient moyen fictif δ du mélange :

$$\delta = \frac{1}{100} \left(\frac{D_0^m}{D_{100}^m} - 1 \right)$$

J'ai effectué ces calculs et je les donne sous forme de courbe (Pl. V) et sous forme de tableau :

ACIDE SO ³ , HO pour 100.	VALEURS DE <i>d</i>	VALEUR DE <i>δ</i>
0,0	0,004365	0,004365
30,0	0,00520	0,00460
40,0	0,00538	0,00461
50,0	0,00553	0,00466
60,0	0,00565	0,00478
70,0	0,00575	0,00491
72,0	0,00576	0,00495
72,8	0,00577	0,00496
73,1	0,00577	0,00497
73,3	0,00577	0,00497
76,0	0,00579	0,00500
80,0	0,00580	0,00506
90,0	0,00568	0,00517
100,0	0,005316	0,005316

CHAPITRE IV.

DE LA CONTRACTION DANS LES MÉLANGES D'ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE ET D'EAU.

§ 1.

De l'acide sulfurique anhydre.

Je devrais peut-être arrêter ici l'exposé de mes recherches, mais j'ai voulu pousser plus loin mes expériences, et si je me décide à en donner les résultats, je dois avouer d'avance qu'ils n'ont qu'une certaine approximation. Ce ne sont donc pas des faits certains que je vais avancer; je ne puis les qualifier que de probables, en désirant que l'avenir vienne confirmer leur exactitude.

Nous avons apprécié le mouvement moléculaire opéré par le mélange de l'acide monohydraté et de l'eau : mais l'acide monohydraté n'est lui-même, comme on le sait, que le résultat de l'action atomique de l'acide anhydre sur l'eau : cherchons donc ce qui arrivera si, au lieu de prendre pour dernier terme de notre échelle un hydrate défini, nous choisissons l'acide anhydre lui-même. Je dirai d'abord quelques mots de ses propriétés :

M. Bussy, en 1824, paraît être le premier qui se soit occupé de l'acide sulfurique anhydre. Le remarquable mémoire qu'il fit à ce sujet, fut couronné par la société de pharmacie.

M. Bussy nous apprend que cet acide est solide à la température ordinaire et se présente sous forme de houppes blanches et soyeuses comme l'amiante. Sa densité est 1,97 (M. Bussy). La densité de sa vapeur est 2,763 (M. Mitscherlich).

M. Marignac, en 1853, a découvert que l'acide sulfurique anhydre peut subir deux modifications isomériques; l'une qui fond vers 18°, qui est peu stable, et qui donne spontanément naissance à la seconde. Cette dernière se liquéfie vers 90°

§ 2.

De la densité de l'acide anhydre liquide à 400° et calcul des contractions.

Une fois ces propriétés connues, je me suis demandé comment je pourrais rechercher les contractions que produit ce corps mêlé à l'eau. L'employer à l'état solide, c'était entâcher d'erreur les résultats trouvés, car son passage à l'état liquide pour entrer dans la combinaison, produit seul des modifications volumétriques. Employer les deux corps à l'état solide pour obtenir un composé forcément liquide, c'était aussi rendre toute comparaison impossible. Les employer gazeux aurait

donné des résultats exacts, mais que nous n'aurions pas pu rapprocher des résultats précédemment trouvés.

Il fallait donc, pour pouvoir mettre en regard les chiffres déjà trouvés et les chiffres futurs, que l'eau, l'acide anhydre et l'acide résultant, fussent tous trois à l'état liquide.

Ici, un nouvel embarras devait m'arrêter : l'instabilité de la modification qui est liquide à 18°, me détourna de l'idée d'opérer à cette température, et je me déterminai à recourir à la seconde modification, qui se liquéfie à 90° et qui est liquide à 100° en vase scellé.

Il me fallait donc, pour les contractions, avoir, à 100°, la densité de l'acide anhydre liquide, celle de l'eau et celles des divers hydrates qui résultent au mélange.

Ces deux dernières données nous sont connues; il restait à déterminer un élément essentiel : la densité de l'acide anhydre liquide à 100°. Pour obtenir cette densité, j'ai essayé de plusieurs procédés que je n'ai pas tardé à rejeter comme défectueux; j'ai fini par m'arrêter à celui que je vais exposer, non qu'il soit rigoureux, mais parce qu'il m'a paru moins imparfait que les autres.

L'acide anhydre dont je me suis servi provenait de la distillation du bisulfate de soude sec. Il avait été directement recueilli dans des matras scellés à la lampe. Un fragment de cet acide vaporisé sur une lame de platine n'y laissa aucune trace.

Pour déterminer sa composition, j'ai pesé dans un creuset de platine de l'acide monohydraté dosé, et j'y ai projeté un fragment d'acide anhydre. L'acide monohydraté a donc, pendant le temps très-rapide de la pesée, protégé ce dernier du contact de l'air et des pertes par volatilisation. Une seconde pesée m'a donné par différence le poids 1^{er}.272 de l'acide anhydre. J'ai vidé le tout dans l'eau et dosé par le chlorure de baryum. J'ai obtenu par différence pour le fragment d'acide anhydre 1,268 SO³. Cet acide pouvait donc être considéré comme sensiblement pur.

J'ai pris un matras scellé renfermant cet acide et muni d'un col assez long pour pouvoir contenir tout ce produit à l'état liquide. Portant ce matras à 100°, je voyais vers quel point du col arrivait le niveau du liquide; puis, après refroidissement, j'étirais à la lampe le col à cet endroit. Reportant à 100°, je marquais avec un filet de mastic le point d'affleurement, et je pesais. J'avais donc opéré pour ainsi dire sur une espèce de flacon à densité dont il me restait à déterminer la tare et la capacité à 100°, ce qui était facile.

En procédant ainsi, je suis arrivé aux résultats suivants :

1 ^{er} essai, densité trouvée	1,775
2 ^e essai id.	1,769
Moyenne	1,772

On s'étonnera peut-être que j'aie borné à deux essais ces déterminations; mais cette opération qui paraît fort simple m'a présenté assez de difficultés : la tension de

vapeur qu'il y a dans le matras produit une ampoule dans le verre dès qu'il se ramollit dans l'étirage, de sorte que l'essai est perdu. C'est cet obstacle qui, sur sept essais, ne m'a permis que d'en mener deux à bonne fin.

J'ai pris la moyenne 1,772 des deux densités trouvées, comme base de mes calculs qui m'ont donné les résultats que l'on trouvera dans le tableau suivant.

Il est évident que les chiffres trouvés ne peuvent être qu'approchés : il aurait fallu pouvoir tenir compte de la pression de l'atmosphère du matras et de la densité à cette atmosphère. Ces deux éléments, qui doivent entacher les pesées de légères erreurs, sont trop imparfaitement connus pour qu'il m'ait été possible d'en tenir compte exactement; néanmoins, je crois pouvoir dire qu'ils ne donnent certainement lieu qu'à une correction de la troisième décimale des densités trouvées.

Tableau des contractions à 100° entre l'eau et l'acide anhydre liquide.

ACIDE SO ³ pour 100.	ACIDE SO ³ ,HO pour 100.	FORMULE.	D ₁₀₀ ^c	D ₁₀₀ ^m	ρ ₁₀₀
0,00	0,0	HO	0,9581	0,9581	0,000
32,64	40,0		1,249	1,127	0,0977
48,96	60,0		1,433	1,236	0,1375
57,12	70,0	SO ³ , 3 HO	1,539	1,299	0,1559
65,28	80,0		1,652	1,368	0,1720
66,09	81,0		1,663	1,375	0,1732
66,91	82,0		1,675	1,383	0,1743
67,73	83,0		1,685	1,391	0,1745
68,54	84,0	SO ³ , 2 HO	1,695	1,398	0,1752
69,36	85,0		1,701	1,406	0,1735
70,17	86,0		1,708	1,413	0,1728
70,99	87,0		1,715	1,422	0,1709
71,81	88,0		1,721	1,430	0,1692
72,62	89,0		1,725	1,435	0,1682
73,44	90,0		1,736	1,446	0,1670
81,63	100,0	SO ³ , HO	1,763	1,534	0,1290
100,00		SO ³ ,	1,772	1,772	0,000

En examinant ce tableau nous voyons que le maximum de contraction n'est plus le même que précédemment, mais qu'il correspond encore sensiblement à une combinaison définie SO³, 2 HO.

On pourra dire, il est vrai, que ce fait est basé sur une donnée un peu incertaine; néanmoins, si nous ne connaissons pas la petite erreur qui rend telle cette donnée, nous pouvons toujours connaître le sens de cette erreur, puisque nous en connais-

sons les causes, et dire que la densité de l'acide anhydre trouvée doit être un peu trop forte.

Partant de ce principe, j'ai repris le calcul de ces contractions, en adoptant successivement pour l'acide anhydre des densités fictives voisines de la densité trouvée, mais plus faibles.

En supposant comme vraies des densités telles que 1,770, 1,768, 1,765, les contractions que donneraient ces chiffres introduits dans les calculs, ont toutes un maximum qui s'écarte fort peu du composé $\text{SO}^3, 2 \text{HO}$.

§ 3.

Des acides sulfuriques fumants.

J'ai dû renoncer à l'idée de faire entrer les acides fumants dans la série de mes recherches.

Les acides fumants paraissent être une simple dissolution d'acide anhydre dans l'acide monohydraté, sans qu'il s'opère aucune combinaison définie. Dans cette classe de produits, la force d'affinité paraît n'être plus en jeu et avoir fait place à la force dissolvante, leur introduction dans l'étude des acides hydratés pourrait donc donner lieu à des anomalies : En les classant dans mes expériences à 0° , il eut fallu tenir compte du changement d'état de l'acide anhydre qui, solide à cette température, a dû passer à l'état liquide pour se dissoudre ; cette difficulté eût pu être tranchée, s'il m'avait été possible de les faire entrer dans mes essais à 100° ; mais là, il se présente un autre obstacle : il n'y a pas d'acide fumant, comme j'ai pu le constater, qui atteigne la température de 100° sans s'être dédoublé bien avant ce terme.

Tous les traités de chimie s'accordent à considérer les acides fumants comme de simples dissolutions, et l'existence même d'une combinaison $\text{SO}^3 \frac{1}{2} \text{HO}$ paraît fort douteuse ; elle n'est accueillie, je crois, que par fort peu de chimistes.

Du reste, il me semble que s'il y avait entre l'acide SO^3 , HO et l'acide SO^3 des combinaisons, elles seraient immédiatement constatées par un changement de température au moment du mélange. J'ai, à plusieurs reprises, introduit des fragments d'acide anhydre dans de l'acide monohydraté, en variant les proportions, et j'ai toujours pu constater que le changement de température n'atteignait pas un dixième de degré, tandis que, pour peu qu'on introduise l'acide anhydre dans de l'acide presque monohydraté, le thermomètre monte immédiatement d'une manière sensible.

J'ai remarqué, de plus, qu'à la température ordinaire l'acide anhydre se dissout très-difficilement et avec la plus grande lenteur dans l'acide monohydraté. Toutes ces remarques seraient bien peu propres à faire admettre l'idée d'une combinaison à la température ordinaire ; en tous cas, elle serait bien instable, puisque de faibles élévations de température donnent un dédoublement immédiat.

CONCLUSIONS.

Jetons un coup-d'œil rétrospectif sur les phénomènes qui ont fait le but de cette étude. En consacrant à l'affinité et à l'équivalence des forces, les premières pages de ce travail, j'ai, en quelque sorte, développé ces paroles de M. Mitscherlich :

« La chaleur dégagée par la combinaison chimique, nous donne la mesure de l'affinité qu'ont les corps entre eux. »

Cette chaleur qui se dégage et à laquelle vient, pour ainsi dire, se *substituer* cette force encore un peu mystérieuse pour nous, que nous appelons affinité, cette chaleur, dis-je, n'est pas mise en liberté sans que les corps qu'elle abandonne ne subissent de profondes modifications. Ce sont ces modifications que j'ai essayé d'étudier, dans un des exemples les plus frappants que nous présente la chimie.

Est-ce à la chaleur qui quitte les corps ou à l'affinité qui vient prendre sa place, que sont dûs ces changements de volumes que j'ai entrepris de suivre dans leurs variations ? je ne chercherai pas à résoudre cette question ; toujours est-il que nous pouvons, à volonté, rapporter à l'une ou à l'autre de ces forces le phénomène des modifications de formes.

En effet, la physique nous apprend que tout corps qui perd de la chaleur, diminue de volume, et chaque fois que la chimie nous présente une combinaison, le calcul nous permet d'y trouver une contraction.

Le changement de volume semble donc être un résultat commun du travail, soit de la chaleur, soit de l'affinité, et il ne me paraît pas téméraire de le considérer comme pouvant devenir un jour un trait d'union nouveau entre la chimie et la mécanique générale.

J. KOLB,
Ingénieur civil.

Amiens, 5 février 1865.

Vu et approuvé le 5 mai 1865.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. GIRARDIN.

Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Douai,

GUILLEMIN.

ERRATA.

Page 10, ligne	8,	<i>au lieu de</i> Stall,	<i>lisez</i> Stahl.
" 10, "	28,	" Vauquelier,	" Vauquelin.
" 16, remarque 1 ^{re} .	"	" Aun of,	" Ann. of.
" 27, ligne	26,	" Jean Holber,	" Jean Holker.
" 27, "	38,	" végégation,	" végétation.
" 28, "	3,	" Gaultier de Claubuy,	" Gaultier de Clanbry.
" 28, "	7,	" Grauvelle,	" Grouvelle.
" 31, "	8,	" par l'emploi du sulfate de fer,	" par l'emploi du sulfure de fer.
" 33, "	7,	" Mispemel,	" Mispikel.
" 39, "	20,	" l'excès d'acide sulfurique,	" l'excès d'acide sulfureux.
" 56, "	20,	" M. Hant,	" M. Hunt.
" 57, "	42,	" qu'il suffit de le produire,	" qu'il suffit pour de produire.
" 58, "	40,	" MM. Fermant,	" MM. Tennant.
" 58, "	23,	" M. Cary-Mautrand,	" Cary-Mantrand.
" 60, "	6,	" un mélange d'eau,	" mélange d'air.
" 79, "	41,	" Gwelin,	" Gmelin.
" 94, "	47,	" $V(1 + at) + v'$ (" $v(1 + at) + v'$ (
" 96, "	9,	" coefficient moyen fictif,	" coefficient moyen fictif



TABLE.

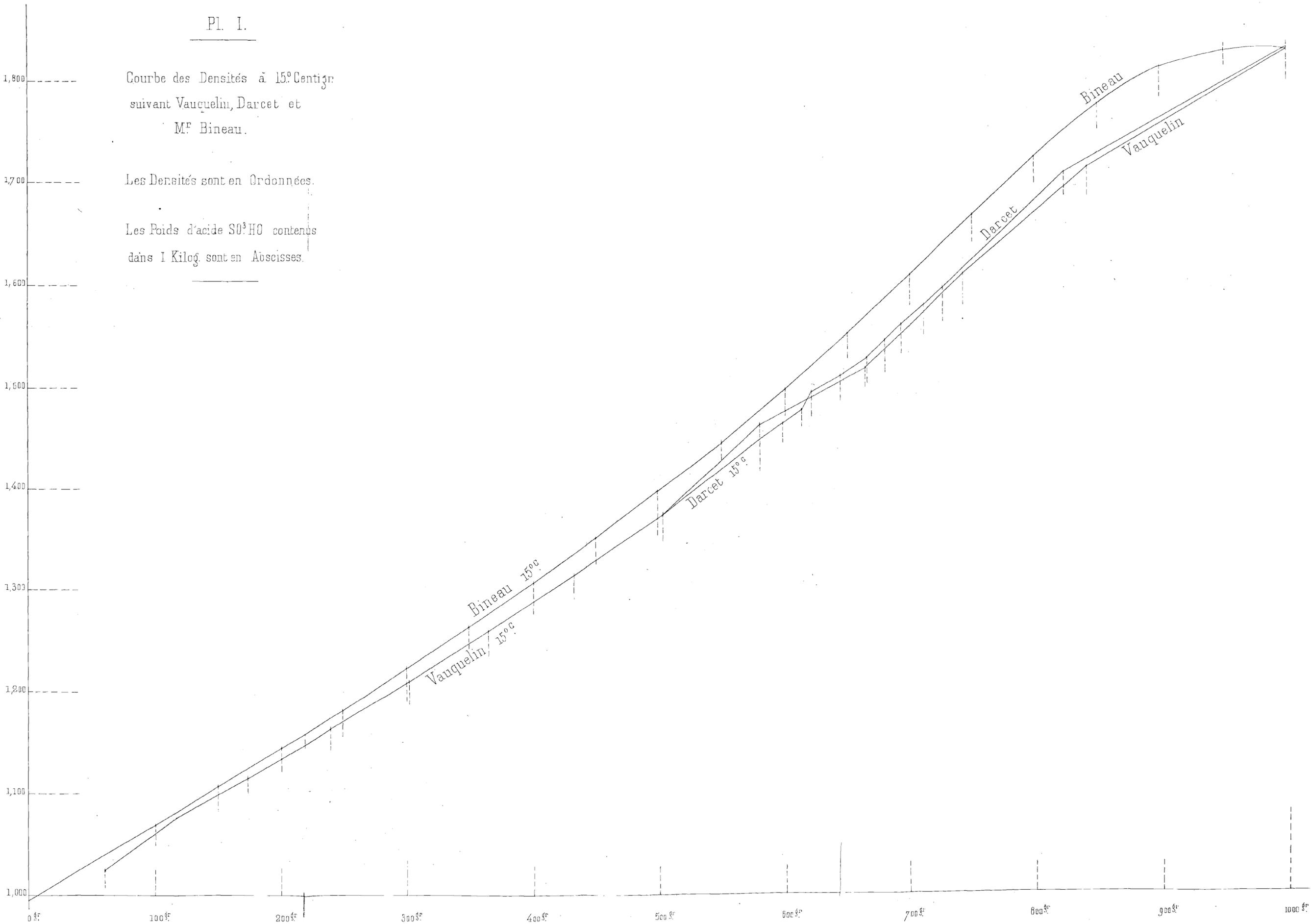
	Pages
CHAPITRE I. — GÉNÉRALITÉS.	
§ 1. De l'équivalence des forces	65
§ 2. Des forces qui se manifestent dans le travail chimique.	66
§ 3. Chaleur dégagée dans le travail chimique.	67
§ 4. De quelques propriétés de l'acide sulfurique	68
CHAPITRE II. — DE LA CONTRACTION A 0°.	
§ 1. De la fraction de contraction ou de dilatation en général	71
§ 2. Des recherches faites sur les densités de l'acide sulfurique	73
§ 3. De l'emploi des courbes graphiques	77
§ 4. Des procédés que j'ai employés pour la préparation et l'analyse des acides.	78
§ 5. Détermination de la valeur D^m à 0°	80
§ 6. Détermination expérimentale des densités D_c à 0°	82
§ 7. Du calcul des contractions à 0°	84
§ 8. Du maximum de contraction.	87
§ 9. De la contraction entre les équivalents successifs	89
CHAPITRE III. — DE LA CONTRACTION A 400°.	
§ 1. Relation entre les contractions à diverses températures	94
§ 2. Détermination des densités à 400° et calcul des contractions	92
§ 3. Coefficients moyens de dilatation entre 0 et 400°.	95
CHAPITRE IV. — DE LA CONTRACTION DANS LES MÉLANGES D'ACIDE ANHYDRE ET D'EAU.	
§ 1. De l'acide sulfurique anhydre	97
§ 2. De la densité de l'acide anhydre liquide à 400°, et calcul des contractions.	97
§ 3. Des acides sulfuriques fumants	100
CONCLUSIONS	104

Pl. I.

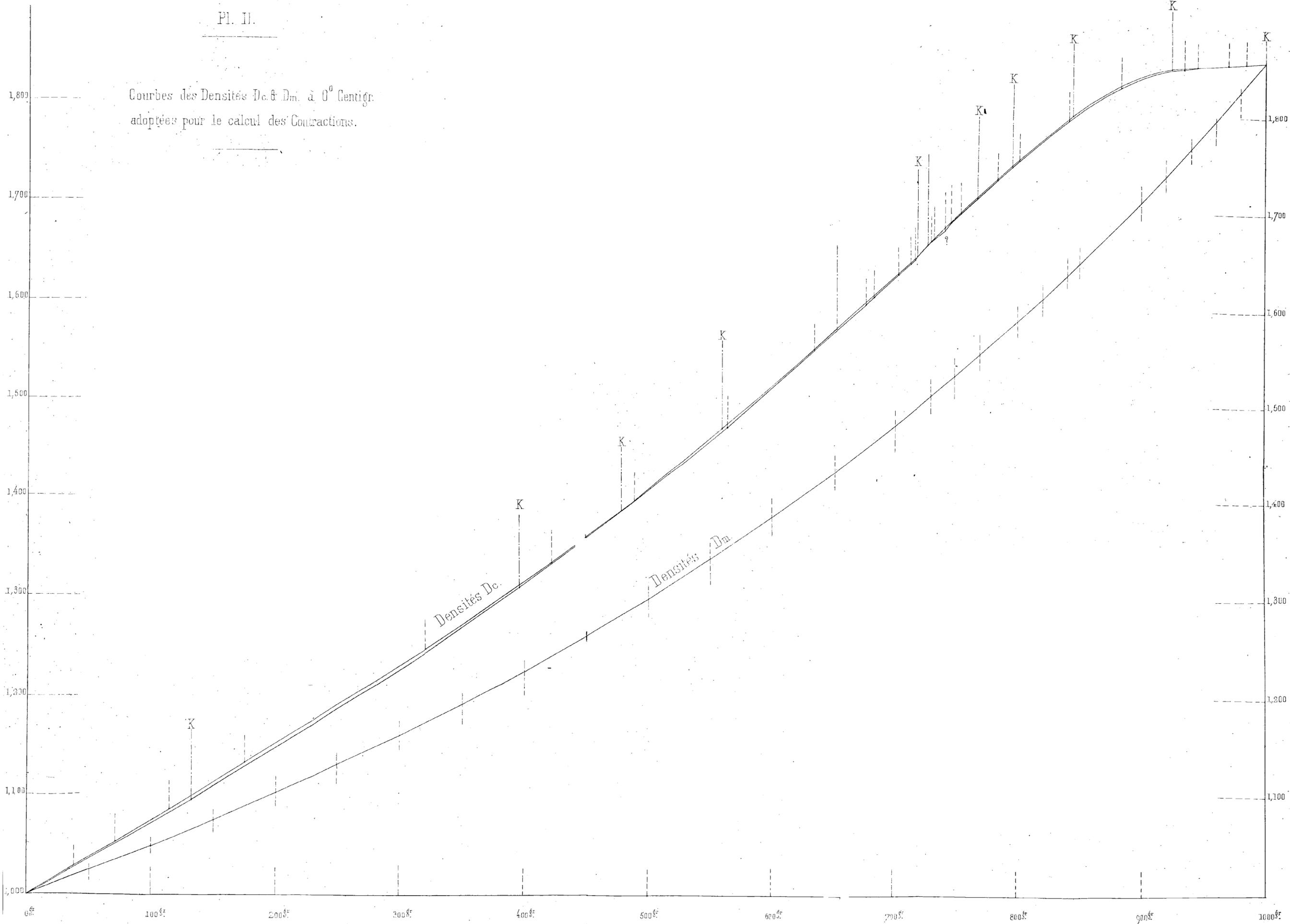
Courbe des Densités à 15° Centigr.
suivant Vauquelin, Darcet et
M^r Bineau.

Les Densités sont en Ordonnées.

Les Poids d'acide SO^3HO contenus
dans 1 Kilog. sont en Abscisses.



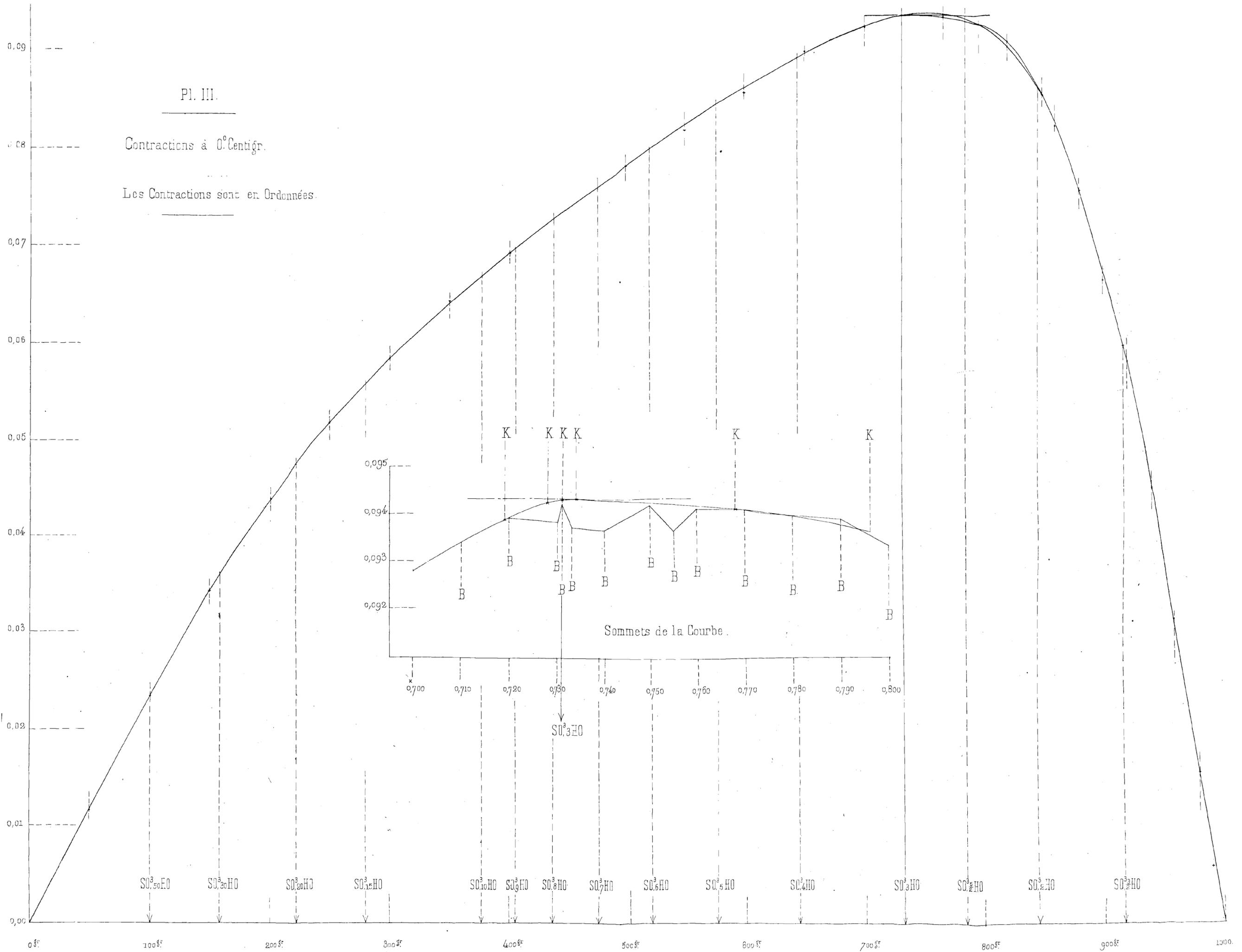
Courbes des Densités D_c & D_m à 0° Centigr.
adoptées pour le calcul des Contractions.



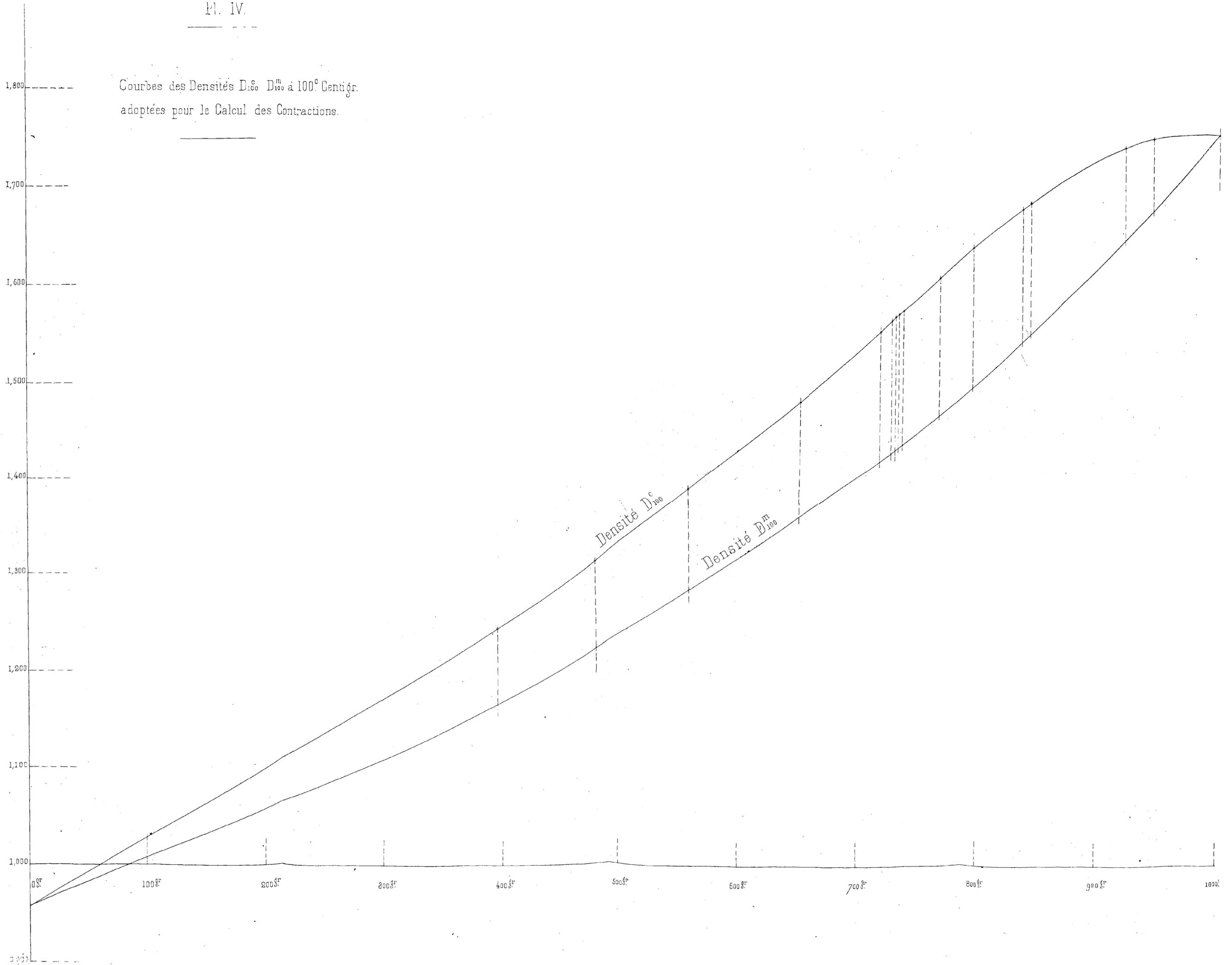
Pl. III.

Contractions à 0° Centigr.

Les Contractions sont en Ordonnées.

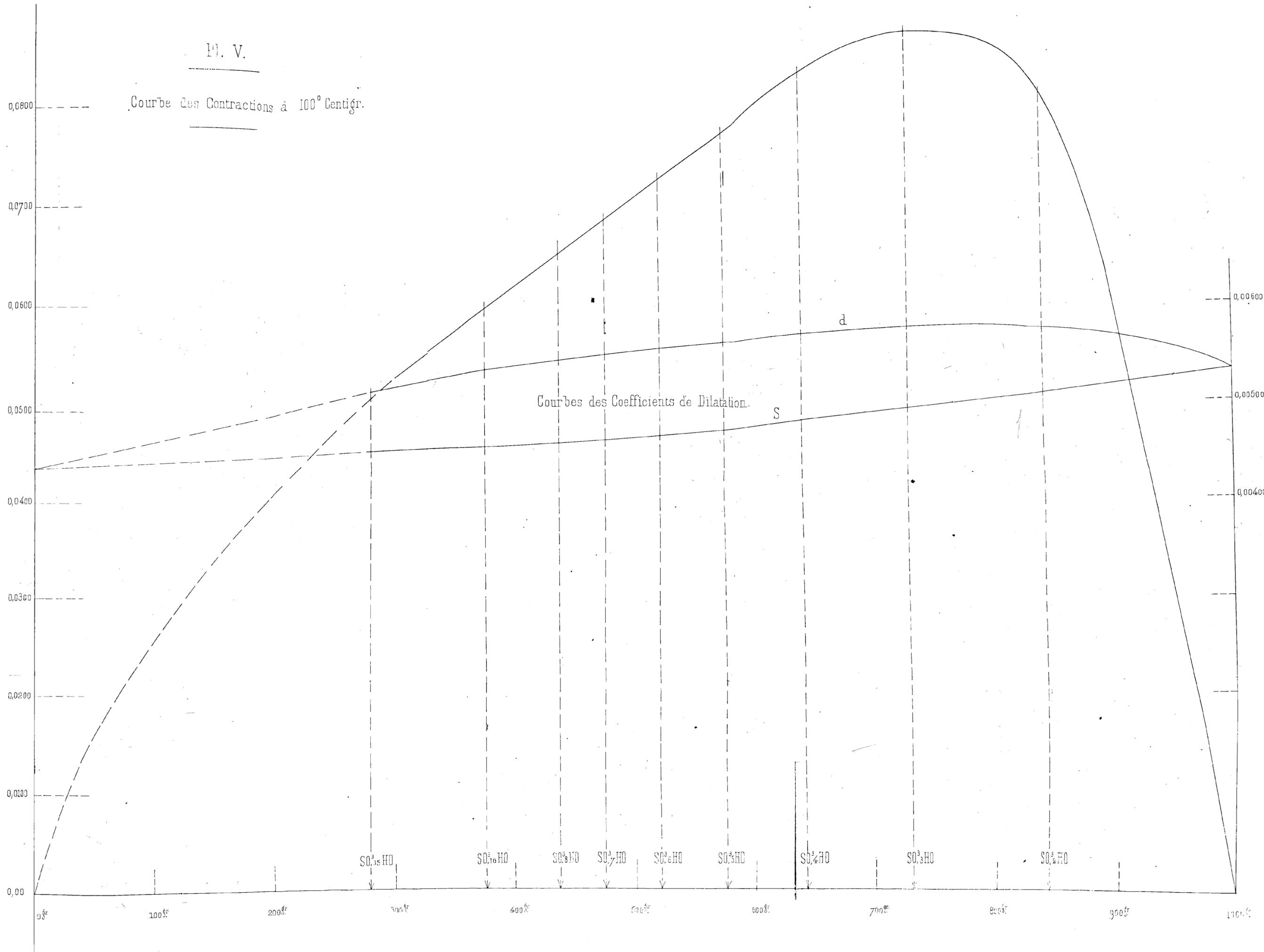


Courbes des Densités D_{100}^c D_{100}^m à 100° Centigr.
adoptées pour le Calcul des Contractions.



Pl. V.

Courbe des Contractions à 100° Centigr.



Courbes des Coefficients de Dilatation.

d

s

Coefficients de Dilatation