

This paper is in a collection of

“Historic Papers in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

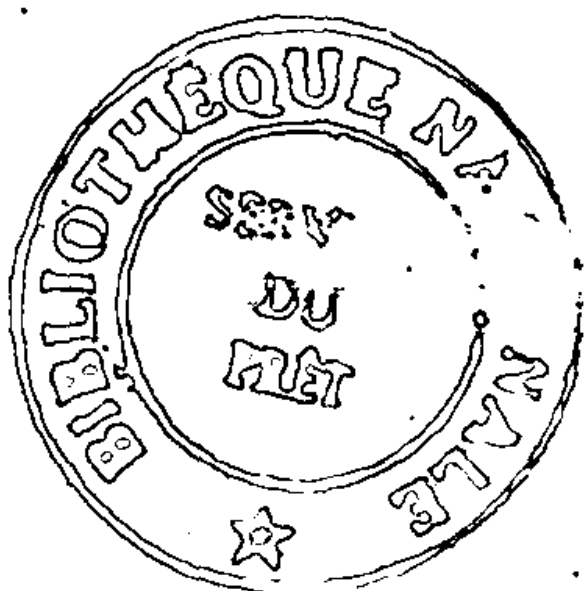
ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR
MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

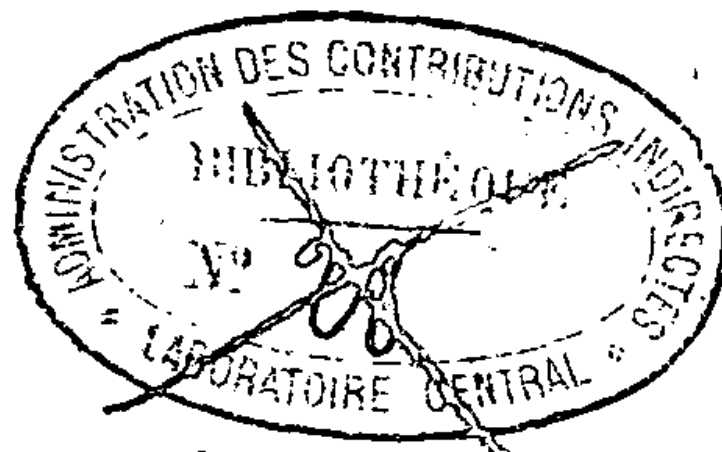
AVEC
UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;
PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XLVII.



PARIS,



VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

—
IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER
RUE DU JARDINET, N° 12.

—
1856.

PER. 8° 1457

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LES FLUORURES,

PAR M. E. FREMY.

PREMIER MÉMOIRE.

Il y a quelques années, un chimiste belge, M. Louyet, qu'une mort prématurée a enlevé à la science, annonçait à l'Académie plusieurs faits importants relatifs au fluor, à l'acide fluorhydrique et aux fluorures.

D'après M. Louyet, le fluorure de mercure décomposé à chaud dans des tubes de fluorure de calcium, par du chlore sec, donnait du fluor : l'acide fluorhydrique anhydre, préparé par une méthode que M. Louyet faisait connaître, n'exerçait plus d'action sur le verre ; d'après le même chimiste, l'équivalent du fluor déterminé par Berzelius n'était pas exact et devait être remplacé par un nombre nouveau.

Ayant eu l'occasion d'assister à quelques expériences faites par M. Louyet, et ne les ayant pas trouvées satisfaisantes, je me suis proposé de soumettre les faits qui avaient été annoncés par le chimiste belge à une vérification sérieuse.

Tel est le but des recherches que j'ai entreprises sur les fluorures. Prenant pour base de mon travail les faits annoncés par M. Louyet, on voit que je me trouvais ainsi

dans l'obligation d'examiner l'acide fluorhydrique anhydre, de faire une étude générale des fluorures afin de déterminer par des analyses nombreuses l'équivalent du fluor, et de rechercher si le radical des fluorures pouvait être réellement isolé par la méthode qui avait été décrite par M. Louyet.

Dans un pareil travail, dont les difficultés sont connues de tous les chimistes, et arrivant après des savants tels que Davy, Gay-Lussac, Berzelius, M. Thenard, je ne devais pas compter sur une de ces bonnes fortunes scientifiques qui pouvait me conduire immédiatement à la découverte du fluor ; mais je savais qu'une étude générale des fluorures présenterait, dans tous les cas, un intérêt véritable pour la science, parce qu'elle compléterait l'histoire d'une série de composés encore peu connus, elle détruirait probablement quelques erreurs accréditées, et ferait connaître la marche à suivre pour isoler le radical des fluorures. C'est cette pensée qui m'a constamment soutenu pendant le long travail dont je vais présenter les principaux résultats.

Acide fluorhydrique anhydre.

L'acide qui provient de la réaction de l'acide sulfurique sur le spath fluor contient toujours de l'eau, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, de l'acide hydrofluosilicique, etc. M. Louyet essayait de déshydrater cet acide en le soumettant à l'action de l'acide phosphorique anhydre : j'ai tout lieu de croire que l'acide obtenu par M. Louyet était impur, et que le gaz fumant et sans action sur le verre dont il est question dans le Mémoire du chimiste belge contenait une grande quantité de fluorure de silicium.

Après bien des essais infructueux, j'ai renoncé à purifier et à déshydrater l'acide fluorhydrique brut qui provient du traitement du spath fluor par l'acide sulfurique, et j'ai

dû chercher un autre mode de préparation de l'acide fluorhydrique anhydre.

Le procédé que je vais décrire m'a donné un résultat très-satisfaisant. Le corps qui sert de base à cette préparation est le *fluorhydrate de fluorure de potassium*.

J'obtiens ce sel avec une grande facilité en versant de l'acide fluorhydrique dans le fluorure neutre de potassium qui a été produit en saturant l'acide fluorhydrique par du carbonate de potasse; le fluorhydrate de fluorure, qui est peu soluble, cristallise immédiatement: dans ce cas, il n'est pas pur, et contient de l'hydrofluosilicate de potasse que l'on sépare au moyen de quelques cristallisations.

Le fluorhydrate de fluorure de potassium est desséché d'abord entre des doubles de papier non collé, ensuite sous le récipient de la machine pneumatique, puis à l'étuve: il peut servir alors à la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre.

J'introduis le sel bien desséché dans une petite cornue en platine qui communique avec un récipient également en platine plongeant dans un mélange réfrigérant; avant de mettre le col de la cornue en rapport avec le récipient, j'ai le soin de chauffer fortement le sel placé dans la cornue afin de chasser les dernières traces d'humidité, et je ne recueille l'acide fluorhydrique que lorsqu'une partie du sel a été décomposée.

Les analyses que l'on doit à Berzelius avaient déjà démontré que le fluorhydrate de fluorure de potassium était anhydre, et qu'il était représenté par la formule



les déterminations que je ferai connaître dans la suite de ce Mémoire sont venues confirmer celles de Berzelius: on comprend donc que le fluorhydrate de fluorure de potassium calciné dans un vase de platine puisse donner de

l'acide fluorhydrique pur et un résidu de fluorure de potassium également pur.

L'acide fluorhydrique anhydre obtenu par cette méthode est gazeux à la température ordinaire, mais condensable par un mélange de glace et de sel en un liquide très-fluide, agissant sur l'eau avec une grande énergie, et répandant à l'air des fumées blanches dont l'intensité ne peut être comparée qu'à celles du fluorure de bore.

Dans cet état, l'acide fluorhydrique anhydre attaque le verre rapidement : il diffère donc de celui qui a été décrit par M. Louyet.

J'ai obtenu encore l'acide fluorhydrique anhydre en décomposant dans un tube de platine du fluorure de plomb par de l'hydrogène pur et sec. L'acide obtenu par cette méthode présentait tous les caractères de celui qui provenait de la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium.

L'acide fluorhydrique chimiquement pur sera employé avec avantage dans plusieurs réactions chimiques. Ainsi, j'ai déjà reconnu qu'il convenait particulièrement à la préparation de l'eau oxygénée; dans son action sur le bioxyde de barium, il ne laisse pas, dans la liqueur, ces composés siliceux dont on ne peut éviter la présence lorsqu'on emploie l'acide fluorhydrique brut et qui s'opposent à la concentration de l'eau oxygénée.

Dans ce travail, j'ai toujours eu recours à l'acide fluorhydrique provenant de la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium pour préparer les sels que je destinais aux analyses : j'attribue en grande partie la netteté des résultats analytiques que j'ai obtenus à la pureté de l'acide que je faisais réagir sur les oxydes métalliques.

Constitution de l'acide fluorhydrique.

Lorsqu'on étudie avec soin les propriétés de l'acide fluorhydrique, il est impossible de ne pas reconnaître que cet acide tend plutôt à se rapprocher des oxacides que des hy-

dracides, et on comprend qu'il ait porté pendant longtemps le nom d'*acide fluorique*. Je ne connais, du reste, aucune expérience rigoureuse qui démontre, d'une part, que l'acide fluorhydrique n'est formé que de fluor et d'hydrogène, et, de l'autre, que le spath fluor est réellement un composé binaire ne contenant que du calcium et du fluor : il ne faut pas oublier que, dans ce composé, le calcium a seul été déterminé, et que le nombre 235,75, qui représente l'équivalent du fluor, pourrait exprimer les quantités de fluor, d'hydrogène et d'oxygène, contenues dans le spath fluor considéré comme un *fluat* ou comme un *fluorhydrate de chaux*. En un mot, la composition du spath fluor et celle de l'acide fluorhydrique sont soumises à toutes les incertitudes que présente toujours la constitution des corps composés dans lesquels un seul élément a été déterminé directement.

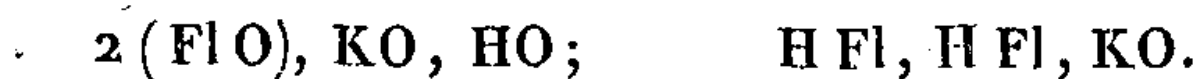
A défaut de démonstration rigoureuse que je crois impossible, j'ai voulu rechercher, au moins, de nouvelles analogies entre l'acide fluorhydrique et les autres hydracides, et comparer les fluorures avec les chlorures, bromures, iodures, etc.

On sait, d'abord, que le dégagement d'hydrogène que l'on constate dans la réaction d'un métal sur l'acide fluorhydrique ou sur un fluorhydrate de fluorure ne peut rien apprendre sur la constitution de ces composés.

Ainsi le fluorhydrate de fluorure de potassium, chauffé avec du zinc ou du fer, dégage de l'hydrogène ; mais cette réaction ne démontre pas que ce sel ait pour formule



car le dégagement d'hydrogène aurait lieu de la même manière si le sel était représenté par les deux formules suivantes :



Les mêmes considérations s'appliquent à la réaction des oxydes sur l'acide fluorhydrique ou sur les fluorures acides; la production de l'eau peut s'interpréter dans les deux hypothèses qui consistent à considérer l'acide retiré du spath fluor comme un hydracide ou bien comme un oxacide pouvant former, avec certaines bases, des sels acides et hydratés.

Les expériences analytiques ne permettant pas de résoudre directement les questions qui se rapportent à la constitution de l'acide fluorhydrique, je devais soumettre cet acide aux épreuves qui me paraissent caractériser les hydracides.

A ce point de vue, les deux expériences suivantes m'ont paru présenter quelque valeur :

1°. Les oxacides et les hydracides en dissolution dans l'eau éprouvent, sous l'influence d'un courant électrique, des décompositions différentes.

Dans le premier cas, l'eau qui tient en dissolution l'oxacide se décompose, mais, en général, les éléments qui constituent l'oxacide ne se séparent pas. Il n'en est pas de même pour l'hydracide : ainsi, quand on soumet à l'action de la pile une dissolution de gaz chlorhydrique, l'eau se décompose d'abord, mais ensuite les éléments de l'hydracide se séparent, et on recueille de l'hydrogène à un pôle, et, à l'autre, du chlore contenant toujours un peu d'acide hypochloreux.

J'ai fait passer un courant électrique très-énergique dans une dissolution concentrée de gaz fluorhydrique : l'eau a été d'abord décomposée, et ensuite le gaz fluorhydrique, résistant à l'action du courant électrique, s'est dégagé en produisant des vapeurs blanches très-épaisses.

2°. Certains oxydes formés par les métaux peu oxydables, tels que l'or, le platine, etc., agissent différemment sur les oxacides et sur les hydracides. Ainsi, les oxacides

ne se combinent, dans aucun cas, avec l'acide aurique ; tandis que les hydracides s'unissent immédiatement avec cet oxyde métallique.

J'ai soumis l'acide fluorhydrique à cette nouvelle épreuve, soit en faisant digérer de l'acide aurique avec de l'acide fluorhydrique concentré, soit en mettant les deux corps en présence à l'état naissant, c'est-à-dire en précipitant une dissolution de fluorure d'argent par du bichlorure d'or.

Dans ces deux cas, l'acide fluorhydrique s'est comporté comme un oxacide n'exerçant aucune action sur l'acide aurique.

Je suis loin de penser cependant que ces deux expériences démontrent que l'acide retiré du fluorure de calcium soit un oxacide ; elles prouvent seulement que cet acide ne se comporte pas dans ses principales réactions comme les hydracides ordinaires, et qu'en le considérant comme un composé de fluor et d'hydrogène, l'affinité réciproque de ces deux corps s'oppose aux phénomènes de décomposition qui caractérisent les autres acides formés par la combinaison d'un corps simple avec l'hydrogène.

Après avoir soumis inutilement l'acide fluorhydrique à toutes les expériences analytiques qui pouvaient jeter quelque jour sur sa constitution et démontrer si ce corps était réellement un hydracide ou bien un oxacide hydraté, j'ai été obligé de chercher à résoudre d'une manière détournée le problème que je ne pouvais pas aborder directement ; j'ai opéré alors sur les fluorures.

Les expériences que je vais décrire actuellement ont donc pour but de déterminer si l'acide fluorhydrique, en se combinant aux bases, forme des composés binaires ou bien des sels contenant de l'oxygène et de l'hydrogène, qui pourraient être alors des fluates ou des fluorhydrates.

Constitution des fluorures.

Je dois dire, d'abord, que tous les fluorures destinés à des analyses ou à des expériences précises ont été obtenus en faisant réagir sur les bases libres ou carbonatées de l'acide fluorhydrique pur, que j'ai toujours préparé en décomposant par la chaleur, dans un vase de platine, le fluorhydrate de fluorure de potassium.

Les fluorures insolubles n'ont jamais été produits, dans ce travail, par double décomposition, parce qu'ils ont une grande tendance à former des sels doubles, et se combinent avec les sels solubles employés dans leur préparation.

Pour préparer un fluorure insoluble comme le fluorure de barium ou le fluorure de plomb, je fais digérer, à une douce chaleur, les oxydes hydratés ou carbonatés dans un grand excès d'acide fluorhydrique pur : il se forme presque toujours, dans ce cas, des sels acides solubles ; j'évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise : le sel qui se dépose est, en général, un fluorhydrate de fluorure, qui est ramené à l'état de fluorure neutre par la calcination.

En produisant ainsi les principaux fluorures et en examinant leurs propriétés générales, j'ai reconnu que ces sels pouvaient être divisés en trois classes et qu'à chacune de ces classes correspondait un ensemble de propriétés importantes. La première classe comprend les fluorures acides ou fluorhydrates de fluorures. Ces sels étaient connus, mais j'ai généralisé leur formation en démontrant que tous les fluorures métalliques, même ceux qui sont insolubles comme les fluorures de calcium, de barium, de plomb, se combinent avec un équivalent d'acide fluorhydrique pour former des sels acides et cristallisables. Ces composés peuvent être anhydres ou hydratés : je les obtiens en faisant digérer à une température peu élevée le fluorure neutre avec un excès d'acide fluorhydrique. Ils sont tous décomposables par la chaleur ; lorsqu'ils sont anhydres,

ils dégagent de l'acide fluorhydrique pur et laissent un résidu de fluorure neutre ; quand ils sont hydratés, ils donnent souvent comme résidu un mélange de fluorure et d'oxyde ou bien un oxyfluorure.

Les fluorhydrates de fluorures alcalins sont des fondants énergiques ; ils conviennent parfaitement à la préparation des fluorures doubles, parce qu'ils attaquent rapidement les oxydes libres ou carbonatés, et peuvent remplacer l'acide fluorhydrique dans un certain nombre de réactions.

Ainsi j'ai employé du fluorhydrate de fluorure de potassium pour préparer l'éther fluorhydrique de l'alcool ordinaire : j'obtiens cet éther en soumettant à la distillation, dans un appareil de platine, un mélange de sulfovinat de potasse et de fluorhydrate de fluorure de potassium. Cet éther est gazeux, il donne en brûlant une vapeur qui attaque immédiatement le vase ; sa flamme est verte ; par ses propriétés générales, il rappelle le composé correspondant de l'esprit de bois qui a été découvert, comme on le sait, par MM. Dumas et Peligot.

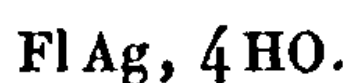
L'existence de ces sels acides vient établir une différence marquée entre les fluorures et les chlorures : les chlorhydrates de chlorures sont rares et peu stables ; les chlorhydrates de chlorures alcalins et alcalino-terreux ne se forment même pas à la température ordinaire ; tandis que pour les fluorures, cette classe de composés acides est remarquable par sa production facile, sa stabilité et la netteté de ses formes cristallines.

La seconde classe de fluorures comprend les sels neutres hydratés. Ces corps sont caractérisés par la facilité avec laquelle ils se décomposent lorsqu'on essaye d'enlever l'eau qui entre dans leur constitution ; ils se comportent comme de véritables fluorhydrates. Cette propriété se manifeste déjà, comme on le sait, chez certains chlorures ; c'est ainsi que les chlorures de magnésium et d'aluminium sont transformés en acide chlorhydrique et en oxydes par l'action de

l'eau bouillante. Mais cette décomposition est beaucoup plus facile pour les fluorures, et à tel point, qu'il est presque impossible de dessécher certains fluorures et de les amener à l'état anhydre sans les décomposer partiellement.

Les phénomènes que présentent dans ce cas les fluorures de mercure, d'argent, m'ont paru fort remarquables.

J'ai obtenu à l'état de prismes volumineux le fluorure d'argent, qui jusqu'alors n'avait pas été décrit : ce sel est représenté dans sa composition, comme je le démontrerai plus loin, par la formule



Lorsqu'on place ces cristaux sous le récipient de la machine pneumatique, ils perdent peu à peu leur transparence, et lorsqu'ils sont secs, ils deviennent opaques et jaunes : pendant cette dessiccation, on reconnaît toujours que la cloche sous laquelle les cristaux étaient placés a été fortement attaquée, ce qui démontre qu'il s'est dégagé une certaine quantité d'acide fluorhydrique.

Le fluorure de mercure ne se déshydrate pas dans le vide ; mais lorsqu'on essaye de le dessécher à l'étuve, on constate un dégagement d'acide fluorhydrique et la formation d'oxyfluorure rouge de mercure.

Quant aux fluorures d'or et de platine qui existent probablement dans certaines conditions de froid et de pression, on peut dire qu'ils ne se forment pas à la température ordinaire, même lorsque l'acide fluorhydrique très-concentré est mis en présence des oxydes d'or et de platine.

Il résulte donc des faits généraux relatifs aux fluorures hydratés que je viens d'exposer succinctement, que l'eau entre en quelque sorte dans leur constitution, et qu'on les décompose quand on essaye de leur enlever cet élément.

C'est ainsi qu'on peut expliquer facilement toutes les erreurs commises par les chimistes qui ont voulu isoler le fluor en calcinant ou en traitant par le chlore certains

fluorures hydratés que l'on considérerait comme étant anhydres, et qui ne se déshydratent qu'en passant à l'état d'oxyfluorures.

Le gaz qui a été décrit comme étant du fluor était évidemment un mélange d'oxygène et d'acide fluorhydrique.

Les fluorures qui constituent la troisième classe sont anhydres et neutres : je les prépare en soumettant à la calcination les fluorhydrates de fluorures ou les fluorures neutres hydratés, qui peuvent être desséchés sans former comme les précédents des oxyfluorures.

Cependant un oxyfluorure peut servir à préparer un fluorure neutre lorsque l'oxyde qui entre dans sa composition est décomposable par la chaleur ; c'est le cas qui s'est présenté pour l'oxyfluorure d'argent ; j'ai obtenu le fluorure d'argent neutre et anhydre en séparant mécaniquement la petite quantité du métal résultant de la réduction par la chaleur de l'oxyde d'argent : le fluorure d'argent desséché sous le récipient de la machine pneumatique, puis calciné au rouge, laisse toujours un résidu d'argent, ce qui a fait croire à quelques chimistes que le fluorure d'argent était décomposable par la chaleur. Je devais examiner ce fait avec un bien grand soin, car si le fluorure d'argent eût été décomposable par la chaleur, il aurait pu servir à préparer le fluor.

J'ai reconnu malheureusement que le fluorure d'argent anhydre était indécomposable par la chaleur, et que l'argent métallique que l'on obtenait dans la calcination du fluorure provenait soit de la décomposition de l'oxyde contenu dans l'oxyfluorure formé au moment de la dessiccation, soit de l'action de l'eau sur le fluorure anhydre.

L'action de l'eau sur le fluorure d'argent s'exerce avec une telle facilité, que lorsqu'on calcine trop brusquement un fluorure d'argent qui n'a pas été desséché préalablement et d'une manière complète au moyen de la machine pneuma-

tique, tout le fluor se dégage à l'état d'acide fluorhydrique, l'oxyde d'argent qui se forme d'abord se décompose en donnant de l'oxygène, et l'on ne trouve plus dans le creuset que de l'argent pur.

Après avoir établi cette division des fluorures en trois classes, j'ai cherché à résoudre au moyen de ces sels la question relative à la constitution de l'acide fluorhydrique.

Si en effet l'acide fluorhydrique est un hydracide comparable à l'acide chlorhydrique, les fluorures sont réellement des composés binaires qui ne contiennent que des métaux et du fluor : dans le cas contraire, les corps appelés fluorures sont des fluates ou des fluorhydrates, et doivent alors contenir de l'hydrogène et de l'oxygène.

Cette question étant une fois posée, il fallait, en passant en revue les différents fluorures, trouver les sels qui permissent de la résoudre.

Il est évident que je devais d'abord éliminer les fluorures de la première et de la seconde classe, qui contenaient soit de l'eau, soit de l'acide fluorhydrique en excès, et n'opérer que sur des fluorures anhydres que j'avais préalablement analysés et dans lesquels j'avais constaté qu'un équivalent de métal se trouve combiné avec une quantité de fluor, ou de tout autre composé représenté par le nombre 235,75.

Dans cette catégorie, les corps qui m'ont paru se prêter le mieux à des expériences analytiques sont les fluorures de potassium, de sodium, de calcium, de barium, de plomb et d'étain. Je vais donc faire connaître quelques-uns des essais que j'ai tentés sur les fluorures anhydres, dans le but de rechercher si ces corps ne contiennent réellement que du fluor et des métaux.

Le fluorure de calcium, qui dans certains échantillons minéralogiques se présente dans un état de pureté absolue, devait être expérimenté le premier.

Action de l'hydrogène sur le fluorure de calcium.

Le fluorure de calcium très-pur a été placé dans une petite nacelle de platine, introduit ensuite dans un tube de terre réfractaire porté à la plus haute température que pouvait donner une bonne forge, puis soumis à l'action du gaz hydrogène : l'expérience a été continuée pendant plusieurs heures.

J'ai reconnu que sous cette influence le fluorure de calcium n'éprouvait aucune décomposition.

Tout en constatant que l'affinité du fluor pour l'hydrogène est considérable, l'expérience que je vais décrire et qui confirme la précédente prouve cependant que cette affinité n'est pas assez forte pour opérer la séparation de certains corps fluorés. J'ai fait passer en effet dans un tube de terre réfractaire chauffé au rouge, un mélange d'hydrogène et de fluorure de silicium ; la décomposition n'a pas eu lieu : la réaction se détermine, au contraire, lorsqu'on fait intervenir une seconde affinité, telle que celle d'un métal pour le silicium. Ainsi j'ai décomposé avec facilité le fluorure de silicium par le gaz hydrogène en faisant réagir le mélange gazeux sur du fer et même du platine : il se forme dans ce cas des siliciures fusibles et cristallisables.

L'affinité du calcium pour le fluor s'oppose donc à la décomposition de ce corps par l'hydrogène, il n'en sera pas de même, comme je le démontrerai plus loin, pour d'autres fluorures.

Action de la vapeur d'eau sur le fluorure de calcium.

Le fluorure de calcium, qui est attaqué, comme on le sait, avec tant de lenteur par les acides les plus énergiques, est décomposé au contraire très-rapidement par la vapeur d'eau.

J'ai fait passer un courant de vapeur d'eau sur du fluorure de calcium placé dans un tube de platine et chauffé

au rouge ; dans ce cas, il s'est dégagé de l'acide fluorhydrique, et le résidu était formé par de la chaux pure.

Cette expérience rappelle la décomposition si facile de certains chlorures, tels que ceux d'aluminium, de magnésium, de fer, par la vapeur d'eau, et elle établit une nouvelle analogie entre les fluorures et les chlorures : seulement elle ne prouve pas d'une manière positive qu'un fluorure soit un composé binaire ; car, en considérant le fluorure de calcium comme un fluaté ou un fluorhydrate, on pourrait encore expliquer l'influence de la vapeur d'eau comme déterminant la décomposition du sel : ne sait-on pas, en effet, que certains sels indécomposables par la chaleur, comme des sulfates et des carbonates alcalins, sont décomposés au rouge par l'action de la vapeur d'eau ?

Action de l'oxygène sur le fluorure de calcium.

J'ai fait arriver à la température du feu de forge de l'oxygène pur et sec sur du fluorure de calcium placé dans un tube de platine : sous cette influence le fluorure est décomposé, il se dégage un gaz qui attaque fortement le verre et qui paraît être du fluor ; il se forme un oxyfluorure qui est beaucoup plus fusible que le fluorure.

J'ai été obligé, à mon grand regret, de suspendre ces expériences intéressantes, parce que le fluor déplacé et l'oxyfluorure de calcium qui prend naissance, déterminent en peu de temps la fusion du platine : dans cette partie de mon travail j'ai fondu trois tubes de platine.

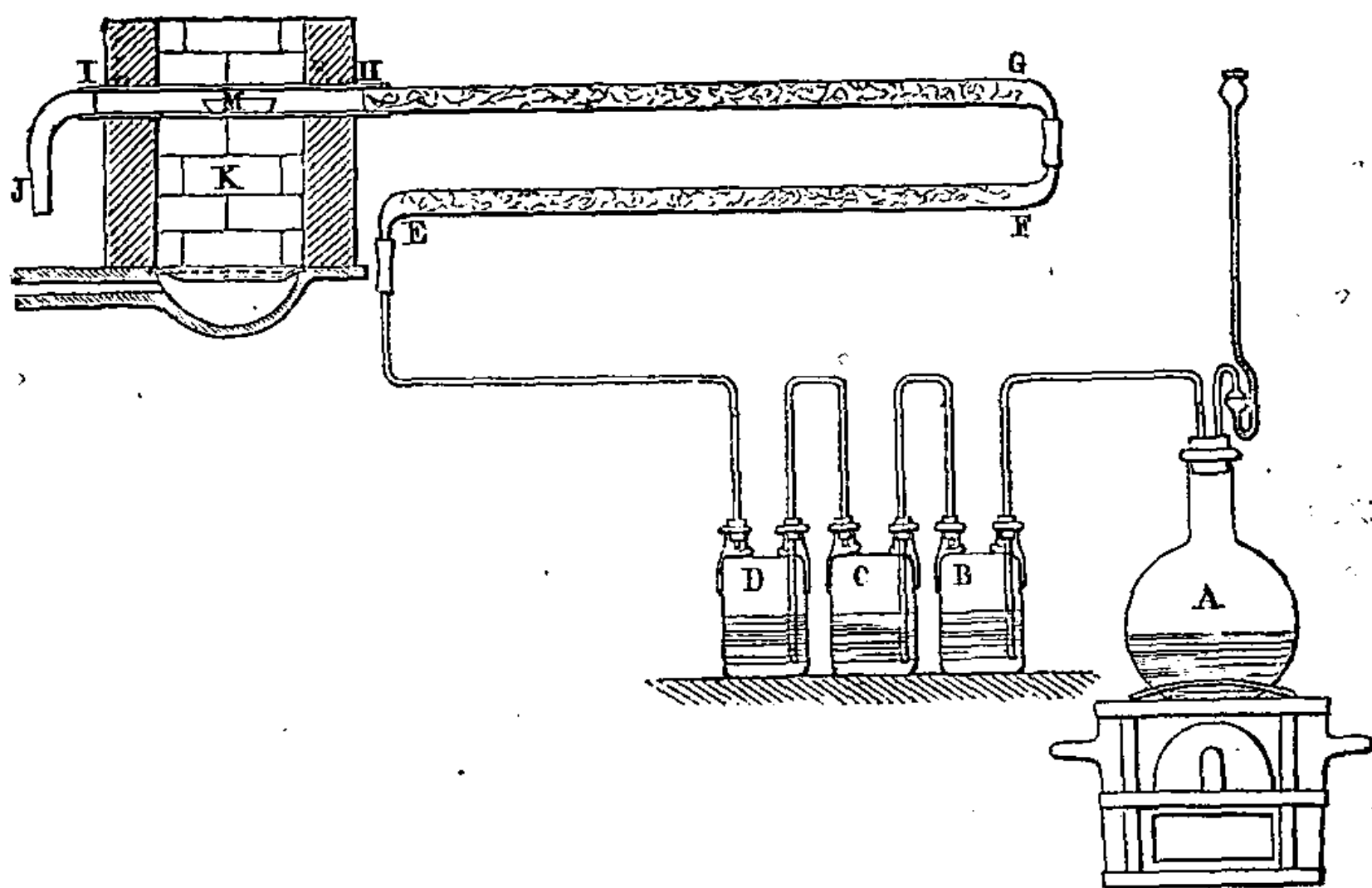
Il est probable que la chaux qui se forme dans la réaction précédente agit sur le platine, en présence de l'oxygène, comme le fait la potasse, et forme un platinate de chaux fusible.

Cette décomposition du fluorure de calcium par l'oxygène me paraît, du reste, confirmer la constitution du spath fluor envisagé comme un composé binaire ; je ne vois pas, en effet, comment l'oxygène pourrait agir sur ce corps s'il était un fluaté ou un fluorhydrate de chaux.

Action du chlore sur le fluorure de calcium.

J'attachais une grande importance à l'expérience qui devait me permettre de décider la question suivante, sur laquelle on avait émis des opinions diverses : le chlore déplace-t-il le fluor de ses combinaisons avec les métaux ? Connaissant l'action si rapide de la vapeur d'eau sur les fluorures, et l'influence que les corps siliceux exercent sur la décomposition du spath fluor, j'ai voulu éviter avant tout, dans l'expérience que je vais décrire, la présence de la vapeur d'eau et celle des substances siliceuses.

L'appareil suivant m'a paru de nature à résoudre la question d'une manière complète.



Le chlore qui est produit dans le ballon A est lavé et purifié dans les trois flacons B, C, D, qui contiennent de l'eau, de la potasse et de l'acide sulfurique.

Les tubes EF et GH, dont la longueur totale dépasse 2 mètres, sont remplis d'acide phosphorique anhydre destiné à dessécher le chlore ; afin d'éviter l'influence de la va-

peur d'eau, ces tubes EF et GH ne portent pas de bouchons et communiquent entre eux par des tubes en caoutchouc; l'extrémité H du dernier tube contenant l'acide phosphorique entre à frottement dans le tube HI. Ce tube HI est en platine; il contient une petite nacelle M dans laquelle j'ai placé le fluorure de calcium que je dois décomposer. Le tube est placé dans une construction en briques K, que l'on a montée au-dessus du creuset d'une bonne forge; les vapeurs sortent par le tube J, qui est également en platine.

Avant de faire l'expérience et de placer par conséquent la nacelle de platine dans le tube, j'ai essayé l'appareil en faisant passer du chlore dans le tube de platine chauffé au rouge blanc; j'ai constaté d'abord que le tube de platine n'était pas sensiblement attaqué par le chlore, et que le gaz sortant par le tube J était entièrement absorbable et qu'il ne contenait pas de traces d'oxygène.

J'avais reconnu, dans des expériences préliminaires, que lorsque le chlore n'était pas absolument sec on obtenait toujours de l'oxygène, et que cette réaction présentait même une grande sensibilité. Après ces essais, je pouvais donc employer avec certitude l'appareil que je viens de décrire pour rechercher si un fluorure anhydre, comme le fluorure de calcium, était réellement décomposable par le chlore sec. Pour éviter l'influence de l'oxygène atmosphérique, je n'ai commencé à chauffer le tube de platine que lorsque l'appareil était rempli entièrement de chlore. Cette expérience a été continuée pendant trois heures à la température la plus élevée que pouvait donner le foyer, et a donné les résultats suivants :

Dans les circonstances que je viens d'indiquer, le chlore agit évidemment sur le fluorure de calcium; pendant toute la durée de l'expérience, il s'est dégagé, en effet, un gaz attaquant fortement le verre. En examinant ensuite le résidu contenu dans la nacelle, j'ai reconnu qu'il contenait du chlorure de calcium; mais cette décomposition se fait avec

une grande lenteur ; car, après avoir soumis pendant trois heures environ 10 grammes de fluorure de calcium à l'action du chlore, j'ai retrouvé dans la nacelle une quantité notable de fluorure non attaqué.

On peut donc dire que le chlore sec, réagissant sur le spath fluor à la température du feu de forge, ne décompose ce corps que très-incomplètement ; ce résultat était du reste facile à prévoir. Si, en effet, le chlore avait eu la propriété de déplacer facilement le fluor de ses combinaisons avec les métaux, il est évident que l'on aurait isolé depuis longtemps le radical des fluorures.

Toutes les décompositions de fluorures par le chlore, qui ont été annoncées par différents chimistes, provenaient, je n'en doute pas, de l'influence de la vapeur d'eau, qu'il est difficile d'éviter dans ces sortes d'expériences.

Considérant, pour un moment, le spath fluor comme un fluorure ou comme un fluorhydrate, j'ai voulu rechercher si l'influence du charbon, s'ajoutant à celle du chlore, pourrait faciliter la décomposition du fluorure de calcium. Dans ce but, et en me servant de l'appareil que je viens de décrire, j'ai mélangé le spath fluor avec du charbon pur. Le charbon que j'ai employé dans cette expérience provenait de la décomposition du sucre et avait été préalablement calciné au feu de forge.

J'ai reconnu qu'en présence du charbon le fluorure de calcium était décomposé avec beaucoup plus de rapidité que par le chlore seul : mais je ne pense pas que ce fait puisse faire admettre en rien la présence de l'oxygène dans le fluorure de calcium ; car, en examinant avec le plus grand soin les gaz qui sortaient de l'appareil, j'ai constaté qu'ils ne contenaient pas de traces d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique. Je pense donc que le carbone a pu agir, dans l'expérience précédente, soit comme corps poreux, soit parce qu'il retenait, même après sa calcination, quelque composé hydrogéné, ou bien parce qu'il s'est combiné au fluor pour former du fluorure de carbone volatil.

Action du sulfure de carbone sur le fluorure de calcium.

Les faits qui précèdent ayant établi que les affinités simples n'agissent sur le fluorure de calcium qu'avec une extrême lenteur, j'ai été conduit à examiner l'action que pourrait exercer sur le fluorure de calcium un composé binaire dont les deux éléments s'uniraient l'un au fluor, l'autre au calcium. L'action de la vapeur d'eau dont j'ai parlé précédemment prouvait du reste que les doubles affinités opéraient rapidement la décomposition du spath fluor. Des expériences directes m'avaient appris que le soufre et le charbon, employés séparément, n'exerçaient aucune action sur le fluorure de calcium ; mais j'ai pensé que le sulfure de carbone, que, dans un travail précédent, j'avais employé avec tant d'avantage pour décomposer les corps oxygénés, tels que la silice, l'alumine, la magnésie, pourrait également agir sur le fluorure de calcium.

Mes premières expériences ont été faites au moyen de tubes de terre réfractaire contenant le spath fluor et dans lesquels je faisais passer, à une température d'un rouge vif, la vapeur du sulfure de carbone. Dans ces conditions, le fluorure de calcium a été décomposé complètement ; le résidu fixe que l'on trouve dans le tube après l'expérience est du sulfure de calcium qui se dissout entièrement dans les acides faibles ; les produits gazeux sont assez complexes et contiennent une quantité considérable d'acide sulfureux, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone.

La production de ces gaz oxygénés pouvait d'abord faire croire à l'existence de l'oxygène dans le spath fluor ; mais, en étudiant la réaction avec soin, je n'ai pas tardé à reconnaître que l'oxygène provenait de la silice existant dans le tube qui contenait le fluorure de calcium, et que le fluor du spath fluor se dégageait à l'état de fluorure de silicium, et peut-être de fluorure de carbone.

Ne pouvant opérer dans des tubes de platine, j'ai essayé de faire la réaction dans des tubes de fer ; mais

l'expérience ne peut pas être suivie dans des appareils en fer, parce que ce métal entre rapidement en fusion par l'action du soufre contenu dans le sulfure de carbone. J'ai dû revenir alors aux tubes en terre, et, pour éviter l'influence des corps siliceux, le fluorure de calcium était placé dans des nacelles de charbon.

L'expérience a été faite au feu de forge et continuée pendant plusieurs heures; dans ce cas, le fluorure de calcium a été également attaqué par le sulfure de carbone et transformé en sulfure de calcium, en donnant naissance probablement à du fluorure de carbone. Les gaz qui sortaient de l'appareil ont été examinés, il m'a été impossible d'y trouver même des traces d'oxyde de carbone, d'acide carbonique et d'acide sulfureux.

Il résulte donc des faits que je viens de faire connaître que le sulfure de carbone décompose, à une température très-élevée, le fluorure de calcium, et que, dans cette réaction, il ne se dégage aucune combinaison oxygénée de soufre ou de carbone.

Ces expériences tendent donc à confirmer la constitution du fluorure de calcium telle qu'elle est admise par tous les chimistes.

Je viens de parler des agents qui décomposent le fluorure de calcium et qui peuvent jeter quelque jour sur la constitution de ce corps; mais je suis loin d'avoir décrit toutes les expériences que j'ai faites dans cette direction.

Je crois, en effet, avoir fait agir sur le fluorure de calcium, chauffé soit dans des appareils de charbon, soit dans des tubes de fer, d'argent et de platine, presque tous les corps ou tous les mélanges qui pouvaient opérer sa décomposition. Ainsi ce corps a été soumis à l'action des vapeurs de potassium, de sodium, de zinc, de soufre, des principaux acides anhydres, des sels oxydants, tels que le nitre, le chlorate de potasse, le bichromate de potasse, presque tous les oxydes, etc. Je me garderai bien de décrire ici ces

expériences, qui, en général, ne m'ont pas donné les résultats que j'en attendais.

Expériences faites sur le fluorure de plomb.

L'analyse m'ayant démontré que le fluorure de plomb correspondait par sa composition au fluorure de calcium, j'ai pensé qu'il serait intéressant de soumettre comparative-ment ce sel de plomb aux essais que j'avais tentés sur le fluorure de calcium. Le fluor ayant évidemment moins d'affinité pour le plomb que pour le calcium, je pouvais espérer que la décomposition du sel de plomb serait plus facile que celle du spath fluor; et, en outre, l'oxyde de plomb étant réductible par le charbon et par l'hydrogène, les expériences tendant à établir la constitution réelle du fluorure de plomb devenaient ici beaucoup plus simples.

J'ai préparé d'abord le fluorure de plomb qui devait être employé dans mes expériences en décomposant par voie humide le fluorure neutre de potassium par l'acétate ou l'azotate de plomb; j'obtenais ainsi des sels cristallins, que j'ai considérés pendant longtemps comme des fluorures de plomb purs; mais, ensuite, en les examinant avec soin, j'ai reconnu qu'ils retenaient toujours, à l'état de sel double, une certaine quantité du sel de plomb soluble employé dans leur préparation : ainsi, le sel obtenu au moyen de l'acétate dégageait par la calcination des vapeurs empyreumatiques; celui que j'avais préparé avec l'azote produisait, sous l'influence de la chaleur, des gaz rutilants.

Pour obtenir le fluorure de plomb dans un état de pureté absolue, j'ai dû faire arriver, dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de plomb, l'acide fluorhydrique qui provient de la calcination du fluorhydrate du fluorure de potassium : le carbonate de plomb est attaqué lentement et se change en petits prismes qui sont formés par du fluorure de plomb très-pur; je décompose ensuite par la calci-

nation la petite quantité de fluorhydrate de fluorure qui pourrait exister dans le sel neutre.

Ce sel a été soumis aux essais suivants :

1°. J'ai placé le fluorure de plomb dans une nacelle de platine et je l'ai exposé, à la température du feu de forge, à l'action de l'oxygène. Le fluorure s'est volatilisé et n'a éprouvé dans ce cas aucune décomposition. Ainsi l'oxygène qui déplace le fluor dans le fluorure de calcium n'agit pas sur le fluorure de plomb.

2°. Le sel de plomb a été placé dans une nacelle de platine et chauffé dans un courant d'hydrogène sec ; cette expérience était faite dans un tube de platine. Le fluorure a été réduit au-dessous du rouge ; il s'est formé du plomb métallique et de l'acide fluorhydrique anhydre présentant toutes les propriétés de celui qui se dégage dans la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium.

3°. Le fluorure de plomb, chauffé à une température peu élevée dans un courant de vapeur d'eau, a dégagé immédiatement de l'acide fluorhydrique, en formant un oxyfluorure de plomb très-sensible.

4°. Le fluorure de plomb a été mélangé à du charbon très-pur, provenant de la calcination du sucre ; ce mélange a été introduit dans une cornue de platine et chauffé pendant deux ou trois heures à la température du feu de forge ; dans cette expérience, il ne s'est pas dégagé de traces d'acide carbonique et d'oxyde de carbone ; j'ai retrouvé dans la cornue le fluorure de plomb non décomposé ; pendant la calcination, j'ai constaté la production de traces d'acide fluorhydrique, qui provenait sans doute de l'action sur le fluorure d'un composé hydrogéné retenu par le charbon.

Ainsi le fluorure de plomb est réductible par l'hydrogène et irréductible par le charbon. Si je ne m'abuse, je crois avoir trouvé dans ces deux expériences la démonstration presque rigoureuse de la constitution des fluorures, que j'ai cherchée pendant bien longtemps, et avoir prouvé

ainsi que le fluorure de plomb est bien un composé binaire, un fluorure, en un mot; et non un fluorhydrate ou un fluaté.

Si, en effet, le sel de plomb que j'ai expérimenté eût contenu de l'oxygène, il est évident qu'étant réduit par l'hydrogène il aurait dû, à plus forte raison, être réduit par le charbon; car je ne connais pas en chimie un seul sel de plomb formé par la combinaison d'un oxacide avec l'oxyde de plomb qui soit irréductible par le charbon, et réduit très-facilement par l'hydrogène; tandis que ce caractère se constate, au contraire, dans tous les composés binaires, tels que les chlorures, les bromures de plomb. Or ce raisonnement, s'il est juste, doit s'appliquer à tous les fluorures anhydres; car je démontrerai plus loin que les principaux fluorures anhydres, tels que ceux de potassium, de sodium, de calcium, d'étain, d'argent, correspondent au fluorure de plomb, et qu'ils sont formés, comme lui, par la combinaison d'un équivalent de métal avec une quantité de fluor représentée par le nombre 235,75 : ce qui est vrai pour le fluorure de plomb, l'est donc pour tous les fluorures anhydres. Par conséquent, *les fluorures anhydres sont donc des composés binaires*; ou du moins les considérations qui ont fait considérer les chlorures comme des corps binaires s'appliquent exactement aux fluorures:

Quelques chimistes penseront peut-être que ce fait n'avait pas besoin d'être démontré. Je crois que ceux qui voudront envisager sérieusement la question ne seront pas de cet avis.

Expériences faites sur les autres fluorures anhydres.

J'ai soumis presque tous les fluorures anhydres, tels que ceux de potassium, de sodium, de barium, d'étain, aux réactions qui viennent d'être décrites à l'occasion des fluorures de calcium et de plomb; je crois inutile d'insister sur

ces expériences, qui seraient une répétition de celles que j'ai fait connaître; j'ai reconnu, en effet, que les fluorures alcalins et alcalino-terreux présentaient dans leurs propriétés générales la plus grande analogie avec le fluorure de calcium, et que les autres fluorures métalliques se rapprochaient beaucoup du fluorure de plomb.

Lorsque, dans la préparation de ces sels, il m'a été possible d'éviter l'action décomposante de la vapeur d'eau, j'ai toujours reconnu que les fluorures métalliques se comportaient dans toutes leurs réactions comme des composés binaires comparables aux chlorures. Dans le cas contraire, ces sels se transforment en oxyfluorure, ou, retenant de l'eau avec une grande énergie, deviennent de véritables fluorhydrates.

ÉQUIVALENT DU FLUOR.

Les expériences que je viens de décrire m'ayant démontré que les fluorures de la troisième classe, c'est-à-dire les fluorures anhydres, sont des composés binaires, je devais soumettre les différents fluorures à une série d'épreuves analytiques, dans le but de rechercher si l'équivalent du fluor déterminé par Berzelius devait être modifié, comme le pensait M. Louyet. Tel est le but des analyses dont je vais faire connaître les résultats.

Fluorure neutre de potassium.

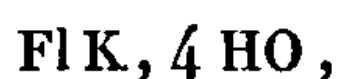
Je prépare ce sel en calcinant dans un vase de platine le fluorhydrate de fluorure de potassium; le résidu est repris par l'eau, et la liqueur est évaporée dans le vide: j'obtiens ainsi un sel qui cristallise en longs prismes. Ces cristaux sont déliquescents, possèdent une réaction fortement alcaline et contiennent de l'eau de cristallisation; ils entrent en fusion lorsqu'on les chauffe, et donnent en se desséchant un résidu cristallin qui est formé par l'agglomération de très-beaux cubes.

Analyse du fluorure hydraté. — Détermination de l'eau.

Fluorure hydraté.....	0,588
Eau.....	0,233
Fluorure anhydre.....	0,355

D'où 39,6 pour 100 d'eau.

En représentant le fluorure de potassium hydraté par la formule



la théorie donne 38,3 pour 100 d'eau. Comme ce sel n'a été desséché qu'entre des doubles de papier non collé et qu'il est très-déliquescent, on comprend qu'il retienne environ $\frac{1}{100}$ d'eau hygrométrique, comme l'indique l'analyse précédente.

Analyses du fluorure de potassium anhydre.

I.

Fluorure de potassium.	0,376
Potassium.....	0,253
Fluor.....	0,123

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	67,29
Fluor.....	32,71
	<hr/>
	100,00

II.

Fluorure de potassium.	0,520
Potassium.....	0,352
Fluor.....	0,168

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	67,7
Fluor.....	32,3
	<hr/>
	100,0

(29)

III.

Fluorure de potassium.	0,290
Potassium.....	0,193
Fluor.....	0,097

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	66,5
Fluor.....	33,5
	<hr/>
	100,0

IV.

Fluorure de potassium.	0,376
Potassium.....	0,249
Fluor.....	0,127

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	62,2
Fluor.....	33,8
	<hr/>
	100,0

V.

Fluorure de potassium.	0,370
Potassium.....	0,246
Fluor.....	0,124

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	66,4
Fluor.....	33,6
	<hr/>
	100,0

VI.

Fluorure de potassium.	0,384
Potassium.....	0,254
Fluor.....	0,130

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	66,1
Fluor.....	33,9
	<hr/>
	100,0

(30)

VII.

Fluorure de potassium.	0,432
Potassium.	0,290
Fluor.	0,142

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.	67,1
Fluor.	32,9
	<hr/>
	100,0

En représentant le fluorure de potassium anhydre par la formule



et en admettant que ce sel résulte de la combinaison de 1 équivalent de potassium 490 et de 1 équivalent de fluor 235,75, la théorie donne les nombres suivants :

Potassium. . . .	67,5
Fluor.	32,5
	<hr/>
	100,0

Mes analyses de fluorure de potassium confirment donc l'équivalent du fluor tel qu'il a été donné par Berzelius.

Fluorhydrate de fluorure de potassium.

On a vu que le fluorhydrate de fluorure de potassium a joué dans ce travail un rôle important, parce que c'est lui qui m'a permis d'obtenir l'acide fluorhydrique pur et anhydre, et qui a été employé également dans la préparation de tous les fluorures. Je ne reviendrai pas ici sur sa préparation, que j'ai décrite précédemment. Sa réaction est, comme on le sait, très-acide; mais lorsqu'il a été desséché pendant quelques jours sous le récipient de la machine pneumatique, on peut le conserver dans des flacons de verre, qu'il n'attaque que très-lentement. Le fluorure neutre de potassium contenu dans ce sel peut être obtenu par la calcination; quant à l'hydrogène de l'acide fluorhydrique,

je l'ai déterminé, par la méthode de Berzelius, en chauffant le sel avec un excès d'oxyde de plomb.

Résultats des analyses.

I.

Fluorhydrate de fluorure de potassium.	0,486
Fluorure neutre de potassium.....	0,363
Acide fluorhydrique.....	0,123

Ce qui donne, en centièmes :

Fluorure neutre de potassium.....	74,7
Acide fluorhydrique.	25,3
	<hr/>
	100,0

II.

Fluorhydrate de fluorure de potassium..	0,513
Fluorure neutre de potassium.....	0,384
Acide fluorhydrique.	0,129

Ce qui donne, en centièmes :

Fluorure neutre de potassium.....	74,9
Acide fluorhydrique.....	25,1
	<hr/>
	100,0

III.

Fluorhydrate de fluorure de potassium..	0,646
Fluorure neutre de potassium.....	0,480
Acide fluorhydrique.....	0,166

Ce qui donne, en centièmes :

Fluorure neutre de potassium.....	74,3
Acide fluorhydrique.	25,7
	<hr/>
	100,0

IV.

Fluorhydrate de fluorure de potassium..	0,508
Fluorure neutre de potassium.....	0,376
Acide fluorhydrique.....	0,132

Ce qui donne, en centièmes :

Fluorure neutre de potassium.....	74,1
Acide fluorhydrique.....	25,9
	<hr/>
	100,0

En conservant l'équivalent de Berzelius et représentant le fluorhydrate de fluorure de potassium par la formule



la théorie donne les nombre suivants :

Fluorure neutre de potassium.	74,48
Acide fluorhydrique.....	25,52
	<hr/> 100,00

Les résultats analytiques que j'ai obtenus se confondent en quelque sorte avec la théorie, comme cela devait être pour un sel que l'on prépare avec tant de facilité dans un état de pureté absolue.

Fluorure neutre de sodium.

Tous les chimistes savent que le fluorure de sodium est peu soluble dans l'eau ; d'après mes déterminations, 100 parties d'eau à 15 degrés ne dissolvent que 4 parties de fluorure de sodium : aussi le fluorure de sodium m'a-t-il servi quelquefois à purifier l'acide fluorhydrique brut. Dans ce but, je sature l'acide fluorhydrique impur par du carbonate de soude et je sou mets la liqueur saline à l'évaporation. Le fluorure de sodium ne tarde pas à se précipiter sous la forme de petits cubes, que je fais dissoudre de nouveau dans l'eau et que je purifie par des cristallisations à chaud. Ce sel, desséché et décomposé dans un appareil de platine par de l'acide sulfurique, produit de l'acide fluorhydrique concentré et très-pur.

Le fluorure de sodium soumis à l'analyse m'a donné les résultats suivants :

1.	
Fluorure de sodium.	0,297
Sodium.	0,160
Fluor.	0,137

Ce qui donne, en centièmes :

Sodium.....	53,9
Fluor.	46,1
	<hr/> 100,0

II.

Fluorure de sodium.	0,238
Sodium.....	0,130
Fluor.	0,108

Ce qui donne, en centièmes :

Sodium.....	54,6
Fluor.	45,4
	<hr/>
	100,0

III.

Fluorure de sodium.	0,252
Sodium.....	0,137
Fluor.	0,115

Ce qui donne, en centièmes :

Sodium.....	54,3
Fluor.	45,7
	<hr/>
	100,0

IV.

Fluorure de sodium.	0,188
Sodium.....	0,103
Fluor.	0,085

Ce qui donne, en centièmes :

Sodium.....	54,7
Fluor.	45,3
	<hr/>
	100,0

Ces analyses confirment encore l'équivalent du fluor donné par Berzelius, car la théorie donne les nombres suivants, qui s'accordent entièrement avec ceux que j'ai obtenus :

Sodium.....	54,9
Fluor.	45,1
	<hr/>
	100,0

Fluorure de calcium.

Dans le cours de ce travail, j'ai soumis à l'analyse de nombreux échantillons de spath fluor très-pur. Mes analyses

ont toujours été faites sur une poudre impalpable obtenue par décantation et provenant de cristaux qui présentaient tous les signes d'une pureté absolue.

Dans ces opérations analytiques, j'ai souvent transformé le fluorure de calcium en sulfate de chaux par l'action prolongée de l'acide sulfurique concentré. Souvent aussi j'ai décomposé préalablement le spath fluor par la potasse concentrée, dosant ensuite la chaux par les méthodes ordinaires.

Je ne donne ici que deux de ces analyses, parce que toutes mes déterminations s'accordent entièrement avec celles de Berzelius.

I.

Fluorure de calcium.	0,228
Calcium.....	0,115
Fluor.	0,113

Ce qui donne, en centièmes :

Calcium.....	50,4
Fluor.....	49,6
	<hr/>
	100,0

II.

Fluorure de calcium.	0,200
Calcium.....	0,102
Fluor.	0,098

Ce qui donne, en centièmes :

Calcium.....	51
Fluor.	49
	<hr/>
	100

La théorie donne les nombres suivants :

Calcium.....	51,40
Fluor.	48,60
	<hr/>
	100,00

Fluorhydrate de fluorure de calcium.

Le fluorure de calcium peut, comme les autres fluorures anhydres, se combiner à l'acide fluorhydrique et former un fluorhydrate de fluorure soluble dans un excès d'acide, et qui est alors cristallisable.

J'obtiens ce sel en traitant de la chaux très-pure par un grand excès d'acide fluorhydrique concentré; la liqueur, évaporée lentement et à une basse température, abandonne de petits cristaux dont la forme est difficile à déterminer. Ce sel se décompose par l'action de l'eau bouillante en acide fluorhydrique et en fluorure neutre de calcium; il m'a présenté la composition suivante :

Fluorhydrate de fluorure de calcium..	0,177
Acide fluorhydrique et eau.....	0,115
Fluorure neutre de calcium.....	0,062

Ce qui donne, en centièmes :

Acide fluorhydrique et eau.....	64,9
Fluorure neutre de calcium.....	35,1
	<hr/>
	100,0

En représentant ce sel par la formule



la théorie donne :

Acide fluorhydrique et eau..	65,5
Fluorure neutre de calcium..	34,5
	<hr/>
	100,0

Fluorure de plomb.

Le fluorure de plomb que j'ai employé dans mes déterminations précises n'a jamais été préparé, comme je l'ai dit précédemment, par double décomposition, mais toujours en faisant agir pendant plusieurs jours un excès d'acide

fluorhydrique pur sur du carbonate de plomb obtenu par précipitation. Le sel a été ensuite calciné.

Dans cet état, il est blanc, cristallin, à peine soluble dans l'eau. Il a donné à l'analyse des résultats d'une grande netteté.

I.

Fluorure de plomb....	0,562
Plomb.....	0,472
Fluor.	0,090

Ce qui donne, en centièmes :

Plomb.....	83,9
Fluor.	16,1
	<hr/>
	100,0

II.

Fluorure de plomb....	0,869
Plomb.	0,736
Fluor.	0,133

Ce qui donne, en centièmes :

Plomb.....	84,7
Fluor.	15,3
	<hr/>
	100,0

III.

Fluorure de plomb....	0,113
Plomb.	0,095
Fluor.	0,018

Ce qui donne, en centièmes :

Plomb.....	84,07
Fluor.	15,93
	<hr/>
	100,00

IV.

Fluorure de plomb....	0,232
Plomb.....	0,196
Fluor.	0,036

Ce qui donne, en centièmes :

Plomb.....	84,4
Fluor.	15,6

La théorie donne :

Plomb.....	84,6
Fluor.	15,4

Protofluorure d'étain.

Le protofluorure d'étain est un des fluorures que j'ai fait cristalliser avec le plus de facilité; j'ai toujours préparé ce sel en soumettant le protoxyde d'étain, obtenu par précipitation, à l'action de l'acide fluorhydrique pur. Suivant la proportion d'acide employé, il se forme du fluorure neutre ou du fluorhydrate de fluorure d'étain. Le sel neutre est anhydre et m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.

Fluorure d'étain....	0,278
Étain.....	0,213
Fluor.	0,065

Ce qui donne, en centièmes :

Étain.....	76,5
Fluor.	23,5
	<hr/>
	100,0

II.

Fluorure d'étain....	0,190
Étain.	0,142
Fluor.	0,048

Ce qui donne, en centièmes :

Étain.	74,7
Fluor.....	25,3
	<hr/>
	100,0

III.

Fluorure d'étain. . . .	0,236
Étain.	0,176
Fluor.	0,060

Ce qui donne, en centièmes :

Étain.	74,5
Fluor.	25,5
	<hr/>
	100,0

La théorie donne :

Étain.	75,7
Fluor.	24,3
	<hr/>
	100,0

Bifluorure de mercure.

J'ai étudié d'une manière particulière le bifluorure de mercure, parce que ce sel avait été signalé comme pouvant servir à préparer le fluor. On se rappelle que M. Louyet croyait isoler le radical des fluorures, en traitant par du chlore sec, dans des appareils de spath fluor, le fluorure de mercure.

J'ai obtenu le fluorure de mercure cristallisé en faisant dissoudre du bioxyde de mercure dans un excès d'acide fluorhydrique et laissant évaporer lentement la liqueur en présence de la chaux. Il se dépose en longues aiguilles incolores.

Ce sel est hydraté; il se décompose sous l'influence de la lumière, dégage de l'acide fluorhydrique et se transforme en oxyfluorure, qui est d'un jaune rougeâtre.

L'eau lui fait éprouver la même décomposition. Il n'est stable que dans un excès d'acide fluorhydrique; exposé à 130 degrés, il ne perd pas son eau de cristallisation; mais si l'on dépasse cette température, il produit de l'acide fluorhydrique en se transformant en oxyfluorure. Lorsqu'on chauffe brusquement le sel hydraté, il dégage de l'acide fluorhy-

drique, produit momentanément de l'oxyfluorure qui, en se décomposant plus tard, donne de l'oxygène et du mercure.

Ces propriétés démontrent donc que le résidu rouge qui provient de l'action de la chaleur sur le bifluorure de mercure, et que l'on a souvent considéré comme un sel anhydre, est un oxyfluorure plus ou moins hydraté. On voit qu'un pareil corps ne pourra, dans aucun cas, servir à préparer le fluor, puisqu'en se décomposant il donnera toujours de l'acide fluorhydrique et de l'oxygène.

J'ai fait un assez grand nombre d'analyses de bifluorure de mercure, mais je ne cite pas ici les résultats que j'ai obtenus, parce qu'ils ne sont pas concordants. Il est difficile, en effet, d'obtenir le bifluorure de mercure dans un état constant : si l'acide fluorhydrique a été employé en excès dans la préparation du fluorure de mercure, le sel neutre se trouve mélangé à du fluorhydrate de fluorure; dans le cas contraire, on trouve toujours dans les cristaux de l'oxyfluorure.

Fluorure d'argent.

Le fluorure d'argent avait été considéré jusqu'à présent comme un sel incristallisable; je l'ai obtenu cristallisé en prismes volumineux par l'évaporation dans le vide d'une dissolution de fluorure d'argent très-pur, que j'ai produite en faisant agir sur de l'oxyde d'argent l'acide fluorhydrique provenant de la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium.

Lorsque l'acide a été employé en grand excès, la liqueur donne en s'évaporant de petits cristaux bruns très-acides et déliquescents, qui résultent de la combinaison du fluorure d'argent neutre avec l'acide fluorhydrique. Ce sel acide peut réagir sur une nouvelle quantité d'oxyde d'argent, donner alors une liqueur neutre et même souvent alcaline. Cette dissolution, en s'évaporant dans le vide, produit, suivant la

température, de petits cristaux jaunâtres cubiques, ou bien des prismes incolores et très-volumineux. Ces deux sels sont hydratés, mais contiennent des quantités d'eau différentes.

Le fluorure cubique ne perd pas complètement son eau de cristallisation quand on le dessèche dans le vide. Si, après cette dessiccation incomplète, on le chauffe dans un vase de platine, ce sel, fonctionnant comme un véritable fluorhydrate, dégage de l'oxygène, de l'acide fluorhydrique et laisse un résidu d'argent métallique qui se trouve mélangé à du fluorure d'argent qui, pendant cette calcination, est devenu anhydre.

Le fluorure d'argent qui est cristallisé en prismes volumineux perd complètement son eau de cristallisation quand on le dessèche dans le vide, et devient jaune et amorphe. Comme je l'ai dit précédemment, pendant cette dessiccation une partie du fluorure se décompose, il se dégage de l'acide fluorhydrique, et l'on constate la formation d'une quantité d'oxyfluorure qui correspond au fluorure neutre décomposé.

Je citerai ici les résultats d'analyses qui ont été faites sur le fluorure d'argent hydraté et sur le sel anhydre.

Fluorure d'argent hydraté.

I.

Fluorure d'argent . . .	0,789
Fluor	0,099
Argent	0,515
Eau	0,175

Ce qui donne, en centièmes :

Fluor	12,5
Argent	65,3
Eau	22,2

(41)

H.

Fluorure d'argent... 1,927

Eau..... 0,437

D'où 22,7 pour 100 d'eau.

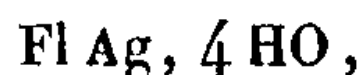
III.

Fluorure d'argent... 1,31

Eau..... 0,298

D'où 22 pour 100 d'eau.

En représentant le fluorure d'argent hydraté par la formule



la théorie donne les nombres suivants :

Fluor... 11,6

Argent..... 66,3

Eau..... 22,1

On voit que ces nombres s'accordent avec ceux que j'ai obtenus dans mes analyses.

Fluorure d'argent anhydre.

I.

Fluorure d'argent... 0,555

Argent..... 0,474

Fluor..... 0,081

Ce qui donne, en centièmes :

Argent..... 85,3

Fluor. 14,7

100,0

II.

Fluorure d'argent... 0,527

Argent..... 0,452

Fluor.... 0,075

Ce qui donne, en centièmes :

Argent. 85,8

Fluor. 14,2

100,0

III.

Fluorure d'argent...	0,473
Argent	0,3982
Fluor.	0,0748

Ce qui donne, en centièmes :

Argent.	84,2
Fluor.	15,8
	<hr/>
	100,0

IV.

Fluorure d'argent...	0,386
Argent.	0,327
Fluor.	0,059

Ce qui donne, en centièmes :

Argent.	84,7
Fluor.	15,3
	<hr/>
	100,0

V.

Fluorure d'argent...	0,670
Argent.	0,568
Fluor.	0,102

Ce qui donne, en centièmes :

Argent	84,8
Fluor.	15,2
	<hr/>
	100,0

VI.

Fluorure d'argent...	0,398
Argent.	0,339
Fluor.	0,059

Ce qui donne, en centièmes ;

Argent.	85,1
Fluor.	14,9
	<hr/>
	100,0

La théorie donne les nombres suivants :

Argent.....	85,1
Fluor.....	<u>14,9</u>
	100,0

Tels sont les résultats analytiques que j'avais à faire connaître ; je n'ai pas cité dans ce premier Mémoire toutes les analyses de fluorures que j'ai faites, car je crois avoir étudié presque tous les fluorures, simples et doubles, que l'on peut obtenir dans un état bien défini, et je les ai soumis successivement à l'analyse.

J'ai voulu seulement démontrer, par les citations précédentes, que mes analyses des fluorures s'accordent complètement avec celles qui ont été faites par Berzelius, et qu'il n'existe aucune raison pour modifier l'équivalent du fluor tel qu'il a été établi par l'illustre chimiste suédois.

Faut-il conserver, pour l'équivalent du fluor, le nombre 235,75, qui a été donné par Berzelius, ou le remplacer par 237,5, qui serait un multiple de l'équivalent de l'hydrogène ? Cette question me paraît presque insoluble, parce que les difficultés que présente l'analyse des fluorures ne permettent pas d'arriver, dans la détermination du fluor, à une exactitude absolue.

EXPÉRIENCES AYANT POUR BUT D'ISOLER LE FLUOR.

Pour épuiser les différentes questions qui avaient été soulevées par M. Louyet, il me restait à rechercher si le radical des fluorures pouvait être réellement isolé par les méthodes qu'il avait fait connaître.

Les détails que j'ai donnés précédemment dans ce Mémoire établissent d'une manière positive que les fluorures employés par M. Louyet n'étaient pas purs, et que le gaz qui a été considéré par lui comme du fluor était un mé-

lange d'acide fluorhydrique, d'oxygène et probablement de chlore ou d'acide hypochloreux..

J'avais donc à examiner si d'autres procédés ne pourraient pas être employés pour séparer le fluor de ses combinaisons avec les métaux.

Dans ce but, j'ai voulu examiner, d'abord, l'action que la chaleur exerce sur quelques fluorures, tels que ceux de mercure, d'or et de platine, espérant que ces deux derniers sels, semblables aux chlorures, pourraient se décomposer par la calcination et donner du fluor.

1°. J'ai reconnu que le bifluorure de mercure se volatilise sans décomposition lorsqu'il est bien desséché, et que, lorsqu'il est humide, il se décompose en donnant de l'acide fluorhydrique, du mercure et de l'oxygène.

2°. Le fluorure d'argent est indécomposable par la chaleur lorsqu'il est anhydre ; quand il contient de l'eau de combinaison, il donne, comme le sel précédent, le métal qui se régénère, et dégage de l'oxygène et de l'acide fluorhydrique.

3°. Quant aux fluorures d'or et de platine, qui auraient probablement donné du fluor par la calcination si j'avais pu les obtenir à l'état anhydre, il m'a été impossible de les produire en unissant l'acide fluorhydrique aux oxydes hydratés d'or et de platine.

J'ai donc dû renoncer à isoler le fluor par la calcination des fluorures.

Pour déplacer le fluor de ses combinaisons avec les métaux, j'ai eu recours alors à l'action du chlore et à celle de l'oxygène.

Ces expériences ont été décrites dans mon Mémoire : on a vu que l'oxygène et le chlore agissent, sous l'influence d'une température très-élevée, sur les fluorures anhydres, et déplacent un gaz qui paraît être le fluor.

Mais ces essais exécutés au feu de forge présentent les plus grandes difficultés : les appareils de platine, qui sont

les seuls que l'on puisse employer, se trouvent promptement attaqués, et leur fusion vient mettre fin à l'expérience avant qu'on ait pu en examiner nettement les résultats.

En un mot, après avoir soumis les différents corps fluorés à tous les agents de décomposition dont nous pouvons disposer en chimie, il me restait à employer une force à laquelle peu de composés résistent : je veux parler de l'électricité.

Sachant que tous les hydracides étaient décomposés avec facilité par la pile et que leur radical se trouvait ainsi isolé, j'ai soumis à cette épreuve l'acide fluorhydrique concentré : on a vu que, dans cette expérience, l'eau a été décomposée, mais que l'acide fluorhydrique s'est soustrait à l'action du courant électrique en se dégageant à l'état gazeux.

Je dus alors prendre les fluorures qui, à l'état de fusion, sont conducteurs de l'électricité : le fluorure de calcium fut expérimenté le premier.

J'ai fait fondre le fluorure de calcium dans un creuset de platine, et je l'ai soumis à un courant électrique : j'ai vu se produire dans la masse une vive effervescence et se dégager, au pôle positif, un gaz attaquant le verre ; il se déposait en même temps, au pôle négatif, du calcium, que l'oxygène atmosphérique transformait rapidement en chaux.

Cette expérience, importante au point de vue théorique, ne devait pas me permettre d'étudier les produits de la décomposition du spath fluor, parce que ce sel n'entre en fusion qu'à la température du feu de forge ; or, à ce degré de chaleur, les observations sont difficiles à suivre, et, en outre, le creuset de platine qui contient le fluorure se trouve attaqué et ne tarde pas à être traversé par le fluorure de calcium en fusion.

Abandonnant donc le fluorure de calcium, j'ai soumis à l'influence de la pile d'autres fluorures métalliques plus

fusibles que le spath fluor, tels que les fluorures d'étain, de plomb et d'argent.

Mais dans cette série d'expériences, de nouvelles difficultés devaient m'empêcher d'obtenir le résultat que je cherchais.

En effet, ces fluorures métalliques sont décomposés, il est vrai, avec rapidité par la pile; mais la difficulté provient, ici, des appareils dans lesquels la réaction doit être opérée.

La fusion des fluorures métalliques que je viens de citer ne peut pas être effectuée dans la porcelaine, qui se trouve immédiatement attaquée par les fluorures et entre en fusion: il faut donc opérer dans le platine, et alors le métal éliminé, s'alliant au platine, perfore en quelques instants le vase dans lequel l'expérience est faite.

En outre, la préparation de ces fluorures neutres et absolument purs est toujours difficile; ces sels sont quelquefois mélangés à des fluorures acides ou hydratés, ou bien à des oxyfluorures: lorsqu'on les soumet à l'action de la pile, ils donnent un mélange de fluor, d'oxygène et d'acide fluorhydrique.

Cependant je ne renonce pas à ces expériences, car je fais disposer, en ce moment, des appareils en platine dans lesquels les fluorures de plomb et d'étain pourront être décomposés sans difficulté par la pile: les résultats de ces nouvelles tentatives seront consignés dans un autre Mémoire.

Les essais infructueux que je viens de décrire me conduisaient à opérer sur les fluorures de potassium et de sodium, qui sont, il est vrai, moins fusibles que les fluorures de plomb et d'étain, mais qui peuvent être obtenus dans un état de pureté absolue.

Le fluorure de potassium m'a paru plus fusible que le fluorure de sodium, et a été employé principalement dans l'expérience que je vais décrire.

Le sel que je devais décomposer par la pile a toujours été

préparé en calcinant, dans des vases de platine et à l'abri de l'humidité atmosphérique, du fluorhydrate de fluorure de potassium préalablement desséché dans le vide : le résidu de la calcination ne contenait donc ni potasse, ni oxyfluorure, et n'était formé réellement que de fluor et de potassium, comme l'indiquait, du reste, l'analyse que j'ai citée précédemment.

La décomposition du sel a été effectuée dans l'appareil suivant : une cornue tubulée en platine contenait le fluorure alcalin ; le sel était maintenu en fusion au moyen d'une bonne forge. Un fil de platine, d'un diamètre assez fort, communiquant avec le pôle positif de la pile, venait plonger dans le fluorure en fusion, tandis que les parois de la cornue se trouvaient en rapport avec le pôle négatif.

En mettant l'expérience en activité, on voit le fluorure alcalin se décomposer rapidement ; le sel de platine qui plonge dans le fluorure est attaqué par le fluor, s'use et se transforme momentanément en fluorure de platine, qui, lui-même, ne tarde pas à se décomposer par l'action de la chaleur, en produisant de la mousse de platine que l'on retrouve dans la cornue après l'expérience : il m'a été impossible de remplacer, dans cette expérience, le fil de platine par un crayon de charbon qui, lorsqu'il est pur, se désagrège rapidement dans le fluorure, et, lorsqu'il est cohérent, contient de la silice ou d'autres substances minérales que le fluor attaque aussitôt.

Il se dégage, par le col de la cornue de platine, un gaz odorant qui décompose l'eau en produisant de l'acide fluorhydrique, et qui déplace l'iode contenu dans les iodures : ce gaz me paraît être le fluor.

Mais l'usure du conducteur de platine et la solidification du fluorure de potassium projeté continuellement sur les parois de la cornue viennent mettre fin, au bout d'un temps assez court, à cette expérience intéressante.

Néanmoins, en tenant compte des propriétés du gaz que

j'ai produit dans l'expérience précédente, en reconnaissant surtout que le corps qui se rend au pôle positif attaque le platine à la manière du chlore, du soufre, du phosphore, je crois pouvoir avancer que j'ai réellement isolé, au moyen de la pile, le radical contenu des fluorures, et que ce corps me paraît identique avec celui que j'avais obtenu précédemment en décomposant, sous l'influence d'une température très-élevée, certains fluorures par l'oxygène et le chlore.

Conclusions.

Les expériences que j'ai décrites dans ce travail me permettent de poser les conclusions suivantes :

1°. L'acide fluorhydrique peut être obtenu anhydre et à l'état de pureté en calcinant, dans un appareil de platine, le fluorhydrate de fluorure de potassium préalablement desséché. Dans cet état, l'acide est gazeux à la température ordinaire; il attaque vivement le verre et toutes les substances siliceuses, contrairement aux assertions qui ont été émises sur ce point dans ces dernières années.

2°. Toutes les expériences consignées dans ce Mémoire confirment la constitution de l'acide fluorhydrique telle qu'elle est admise par tous les chimistes, et démontrent que cet acide se comporte réellement comme un hydracide.

3°. Il résulte d'une étude générale des fluorures, qui a été faite dans ce travail, que ces composés doivent être divisés en trois classes, et qu'à chacune de ces classes correspond un ensemble de propriétés importantes. La première classe comprend les fluorures anhydres, qui sont comparables aux chlorures; la seconde, les fluorures hydratés, qui se comportent dans toutes leurs réactions comme des fluorhydrates; dans la troisième classe se trouvent les fluorhydrates de fluorures, qui sont de véritables sels acides.

4°. Les fluorures anhydres sont remarquables par leur stabilité; les fluorures hydratés sont, au contraire, peu stables et se décomposent quelquefois, lorsqu'on les dessèche

même dans le vide, en dégageant de l'acide fluorhydrique et en laissant pour résidu un oxyfluorure ou d'oxyde.

5°. Les fluorures ont une grande tendance à s'unir entre eux pour former des fluorures doubles; on constate cette propriété même pour les fluorures insolubles. Aussi, ces derniers composés ne doivent jamais être préparés par double décomposition, parce qu'ils retiennent toujours, à l'état de sel double, une partie du sel soluble qui a été employé dans leur préparation.

6°. L'hydrogène ne décompose pas à chaud tous les fluorures; ainsi il n'agit pas sur le fluorure de calcium, mais il réduit avec la plus grande facilité les fluorures de plomb, d'étain, etc. La réduction par l'hydrogène des fluorures métalliques, tels que ceux de plomb et d'étain, qui résistent à l'action réductrice du charbon, semble démontrer d'une manière positive que ces composés ne contiennent pas d'oxygène et sont réellement des corps binaires.

7°. Tous les fluorures, même ceux de potassium, de sodium et de calcium, sont décomposés rapidement par la vapeur d'eau.

8°. L'oxygène et le chlore décomposent, à la température du feu de forge, le fluorure de calcium et éliminent un gaz qui paraît être le fluor.

9°. La vapeur de soufre n'agit pas sur le fluorure de calcium, mais ce corps est décomposé complètement par la vapeur de sulfure de carbone; il se forme, dans ce cas, du sulfure de calcium et probablement du fluorure de carbone: la présence des matières siliceuses facilite la réaction.

10°. Les analyses des principaux fluorures qui sont citées dans ce Mémoire, telles que celles des fluorures de potassium, de sodium, de calcium, d'étain, de plomb, d'argent, démontrent que l'équivalent du fluor déterminé par Berzelius est exact.

11°. Tous les fluorures anhydres amenés à l'état de fusion peuvent être décomposés par la pile, et dégagent un gaz qui paraît être le radical des fluorures.

Tels sont les principaux faits que j'avais à consigner dans ce travail sur les fluorures, qui ne peut être considéré que comme une introduction à des recherches plus étendues que je publierai sur le même sujet, et dans lesquelles je développerai plusieurs points importants de l'histoire des fluorures qui n'ont été, en quelque sorte, qu'indiqués dans cette première publication.



NOTE SUR L'EXAMEN DES FARINES ET DES PAINS;

PAR M. RIVOT,

Professeur à l'École impériale des Mines.



Les prix élevés atteints par les farines, après deux années consécutives de récoltes insuffisantes, ont déterminé l'importation de quantités assez considérables de blé et de farines, venant des pays étrangers et notamment d'Amérique.

L'Administration de l'Agriculture et du Commerce a soumis ces importations à des expériences suivies, afin de constater leur qualité et de n'admettre en France que celles reconnues convenables sous tous les rapports. En même temps de nombreuses expériences ont été faites par ordre de Sa Majesté au sujet de plusieurs procédés nouveaux de panification, proposés par différentes personnes, qui toutes avaient pour but de livrer le pain à un prix plus modéré.

Chargé par Son Exc. M. le Ministre de l'Agriculture, du Commerce et des Travaux publics, de l'examen d'un grand nombre de farines et de pains, j'ai cherché à résoudre