la distillation dans un vase sec entouré d'un mélange réfrigérant, on obtient un liquide incolore, transparent, doué d'une pesanteur spécifique de 1,85, qui se dissout dans l'eau avec dégagement d'acide sulfureux, et qui donne avec la baryte, par la voie sèche, un mélange de sulfate et de sulfure. Ce liquide est un mélange d'acide sulfurique et d'acide sulfureux anhydres. On en dégage ce dernier acide par l'application d'une chaleur de 3° à 4°, et le résidu cristallise alors sous la forme d'aiguilles très-déliées.

Quand les sulfates que l'on distille ne sont pas parfaitement desséchés, on obtient des cristaux transparens, qui ne sont que de l'acide sulfurique uni à une petite quantité d'eau.

Enfin, en faisant passer un grand excès de vapeurs sulfuriques sur l'acide ordinaire pour l'avoir aussi concentré que possible, on parvient à l'obtenir en beaux cristaux transparens, trèsfumans et d'une pesanteur spécifique de 1,9 au moins.

Il est à remarquer que le mélange de l'acide sulfureux diminue très-sensiblement la densité de l'acide sulfurique : de là vient que l'on rencontre dans le commerce de l'acide très-fumant, et qui pourtant n'a pas une densité supérieure à celle de l'acide ordinaire.

On se procure le cyanate de potasse pur en

faisant chauffer du cyanoferrure de potassium anhydre et du peroxide de manganèse à une chaleur ménagée, et en faisant bouillir la masse avec de l'alcool à environ 86 degrés centésimaux. Par le refroidissement, le sel se dépose en petites lames.

Il se change en carbonate lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau : il se forme de l'ammoniaque; l'acide muriatique le décompose avec dégagement de muriate d'ammoniaque. D'après le poids du carbonate et du muriate de potasse obtenus, on trouve que le chlorate doit contenir 0,5796 de base.

Le cyanate d'argent chauffé à la lampe laisse une quantité de métal qui équivaut à 0,7735 d'oxide.

Pour analyser l'acide cyanique, j'ai fait une boule de cyanate d'argent, que j'ai introduite dans un tube de verre, sur le mercure, avec de l'acide hydrochlorique faible, et j'ai mesuré le volume de gaz acide carbonique, qui s'est dégagé instantanément. D'après les résultats obtenus, on trouve que, dans les cyanates, l'acide contient la même quantité d'oxigène que la base, et en faisant de légères corrections par le calcul, on a pour la composition de l'acide cyanique:

Carbone. 0,35294—2 at. ou cyanogène. 0,76471—1 at. Azote. . 0,41177—1
Oxigène. 0,23529—1 oxigène. . 0,23529—1

^{17.} Recherches analytiques sur l'acide cyanique (1); par M. F. Wöhler. (Ann. de Ch., t. XXVII, p. 196.)

⁽i) Voyez, à ce sujet, Ann. des mines, t. VIII, p. 132.

^{18.} Sur la réaction du sulfure de carbone et de l'ammoniaque dissous dans l'alcool; sur les combinaisons qui en résultent, et particulièrement sur un nouveau genre de sulfo-cyanates;

94

par M. William C. Zeise, professeur à l'université de Copenhague. (Ann. de Ch., t. XXVI, p. 66 et 113.)

Le sulfure de carbone se dissout promptement et abondamment dans l'alcool saturé de gaz ammoniac : la liqueur reste toujours alcaline; au bout de quelques minutes, elle devient jaune, puis brune, et elle dépose d'abord une multitude de petits cristaux plumeux, et quelque temps après des cristaux prismatiques groupés et étoilés, et différens des premiers. Les cristaux plumeux sont une combinaison de sulfure double de carbone et d'hydrogène avec l'ammoniaque : j'appelle ce sel hydrocarbosulfure d'ammoniaque ou sel rougissant. Le sel de la seconde cristallisation est de l'hydrosulfo-cyanate d'ammoniaque hydrosulfuré. Si on expose l'eau mère au contact de l'air, elle perd sa couleur en donnant des cristaux de soufre très-volumineux, mêlés d'un peu d'hyposulfite d'ammoniaque. Après cela, le liquide surnageant contient de l'hydrosulfo-cyanate d'ammoniaque ordinaire.

Le sel rougissant est primitivement d'un jaune assez clair; mais, par le contact de l'air, il passe avec une vitesse extrême au rouge. Sa réaction est alcaline; il est très-soluble dans l'eau, mais beaucoup moins soluble dans l'alcool. Il donne, avec les dissolutions métalliques, des précipités, qui sont des sulfures doubles de métal et de carbone.

On peut extraire le sulfure double, qui, dans le sel rougissant, est combiné avec l'ammoniaque, en décomposant ce sel par l'acide sulfurique ou l'acide muriatique: c'est une huile d'un rouge brun, plus pesante que l'eau. L'hydrosulfo-cyanate hydrosulfure d'ammoniaque a tous les caractères d'un sel neutre : il est ordinairement d'un jaune clair, très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, et à peine soluble dans l'éther. Sa dissolution exposée à l'air laisse bientôt déposer des cristaux pyramidaux de soufre, souvent très-volumineux, et après cela la liqueur se comporte comme de l'hydrosulfo-cyanate ordinaire; il précipite toutes les dissolutions métalliques. Avec les dissolutions de cuivre, le précipité est un composé de deutosulfure de cuivre et d'acide hydrosulfocyanique.

Dans un appareil distillatoire, et à l'aide d'une chaleur ménagée, l'hydrosulfo-cyanate hydrosulfuré donne du gaz hydrogène sulfuré mêlé de cyanogène et d'azote, du sel rougissant, qui cristallise en se condensant, et un résidu jaunâtre, qui résiste à une forte chaleur, qui ne s'enflamme que très-difficilement, etc., et qui paraît être un composé particulier de soufre, de carbone et d'hydrogène.

En traitant avec précaution le sel ammoniacal par la potasse, la soude, la baryte et la chaux, on peut obtenir ces bases combinées avec l'acide

hydrosulfo-cyanique hydrosulfuré.

Si l'on ajoute à une dissolution du sel ammoniacal faite dans 180 parties d'eau, d'abord de l'acide sulfurique, et ensuite une dissolution de sulfate ou de muriate de peroxide de fer, il se dépose, au bout de peu de temps, des écailles blanches cristallines en grande abondance, et la liqueur se décolore et ne contient plus que du protoxide de fer. La matière écailleuse est un hydrosulfure de cyanogène, dont la formule est probablement AC² CS⁴ H⁴; elle est d'un blanc de

neige, presque inodore, inaltérable à l'air, presque insoluble dans l'eau froide, mais décomposée par l'eau bouillante, en produisant de l'acide hydrosulfo-cyanique ordinaire; elle se dissout assez facilement dans l'alcool. L'eau régale la décompose; par la chaleur, elle donne de l'hydrogène sulfuré, du sel rougissant, et le résidu jaunâtre dont on a déjà parlé.

Ce mémoire est terminé par des considérations théoriques fort intéressantes, dans les quelles M. Zeise émet l'opinion, très-plausible, que l'hydrogène sulfuré peut jouer dans les combinaisons des sulfures le même rôle que l'eau joue

dans les combinaisons des oxides.

19. Recherches sur l'acide fluorique et ses combinaisons les plus remarquables; par M. J. Berzelius. (Ann. der Phis. und. Chem. 1824; An. de Ch., t. XXVII, p. 53, 167 et 287.)

Fluates simples.

L'acide fluorique se distingue des autres corps par sa grande capacité de saturation; il forme avec les alcalis des sels solubles, qu'on ne peut pas obtenir parfaitement neutres à l'état solide: ils sont tantôt acides, tantôt alcalins, comme les borates, les séléniates, les arséniates et les phosphates. J'appellerai neutres ceux dans lesquels l'acide sature une quantité de base qui contient 74,71 d'oxigène. Les sels neutres alcalins ont une saveur salee un peu urineuse; les sels acides ont une saveur piquante franchement acide, leur dissolution attaque fortement le verre. Tous les fluates sans couleur deviennent transparens dans l'eau, et on ne les aperçoit pas dans celiquide. Les

expériences qui suivent ont toutes été faites dans des vases de platine.

Le fluate acide de potasse cristallise en lames, Fluate acide en grandes lames ou en cubes. Exposé à la cha- de potasse. leur, il se fond, donne des vapeurs d'acide fluorique, se solidifie, et laisse, à une chaleur rouge. 0,740 de fluate neutre; chauffé avec 6 parties d'oxide de plomb, il perd o,116 d'eau. Sa for, mule est KF+Ag2F.

Le fluate neutre de potasse est déliquescent et cristallise en cubes. Sa dissolution attaque le verre même à froid, ce qui est extraordinaire; il se fond avec la silice en un verre transparent, sans dégagement d'acide fluorique silicé. Après le refroidissement, il devient blanc et semblable à de la porcelaine : l'eau en sépare du fluate de potasse.

Le fluate acide de soude est peu soluble dans Fluate acide l'eau froide; il donne des cristaux rhomboïdaux, Sa formule est $NaF + Aq^2 F$.

Le fluate neutre de soude cristallise en cubes Fluate neuou en octaèdres réguliers. Il est soluble dans en-tre de soude. viron 20 parties d'eau; il se fond plus difficilement que le verre.

Le fluate acide de lithon est peu soluble, cris-Fluate acide tallise, et est ramené à l'état de fluate neutre par la chaleur ; ce dernier sel est encore moins solu-

ble, et il se fond au rouge obscur.

Le fluate acide d'ammoniaque est plus volatil que le sel ammoniac, et cristallise par condensation en petits prismes; il se fond avant de se sublimer, et attaque le verre, mêine à sec. Le fluate neutre est déliquescent, et se change en fluate acide par l'évaporation spontanée.

Le fluate de baryte est un peu soluble dans Tome X, 1re. livr.

Fluate neutre de potasse.

Fluate acide d'ammoniaque.

de lithon.

Fluate de baryte.