

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

L. TROOST

P. HAUTEFEUILLE

Étude sur les transformations isomériques et allotropiques

Annales scientifiques de l'É.N.S. 2^e série, tome 2 (1873), p. 253-276

<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1873_2_2_253_0>

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1873, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

ÉTUDE
SUR LES
TRANSFORMATIONS ISOMÉRIQUES
ET ALLOTROPIQUES,

PAR MM. L. TROOST ET P. HAUTEFEUILLE.

Le parallélisme des tensions de dissociation et des tensions maxima des vapeurs, développé par M. H. Sainte-Claire Deville dans ses *Leçons sur la dissociation* ⁽¹⁾, établit un système d'analogies entre les phénomènes chimiques de combinaison ou de décomposition des corps et les phénomènes physiques de volatilisation ou de condensation des vapeurs.

Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire montrent que la transformation isomérique des corps qui peuvent prendre l'état gazeux rappelle ces deux phénomènes : la transformation est partielle pour une température donnée et progressive à mesure que la température s'élève ; la pression finale que prend le produit gazeux lorsque l'expérience est suffisamment prolongée, constante pour chaque température, peut servir à mesurer ce que nous appelons la *tension de transformation*.

Ces transformations offrent un nouvel exemple de phénomènes chimiques obéissant aux mêmes lois que la dissociation et la vaporisation, et les tensions de transformation viennent se placer entre les tensions de dissociation et les tensions maxima des vapeurs ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Voir *Leçons de la Société Chimique* ; Paris, Hachette, 1866.

⁽²⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 735 et 795 ; t. LXVII, p. 1345 ; t. LXXVI, p. 76 et 219.

CHAPITRE I.

TRANSFORMATION DU PARACYANOGENE EN CYANOGENE ET TRANSFORMATION INVERSE.

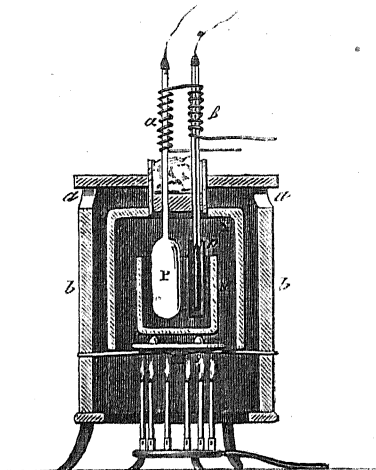
Le cyanogène, auquel Gay-Lussac a trouvé un isomère, le paracyanogène, nous a paru mériter une étude spéciale : c'est un corps composé qui jouit de toutes les propriétés d'un corps simple; il était intéressant de savoir si, dans son passage d'un état isomérique à l'autre, il présente des phénomènes comparables à la vaporisation d'un liquide et à la condensation de sa vapeur. Cette transformation pouvant s'étudier par les procédés et avec les appareils que les physiciens emploient pour déterminer les lois de la variation des forces élastiques, nous avons institué les expériences suivantes :

Le paracyanogène, préparé par les procédés que nous décrivons plus loin, est soumis à l'action de la chaleur dans des tubes en verre de Bohême que l'on met, à l'aide de tubes capillaires de cuivre et d'un robinet à trois voies, en communication avec un manomètre et une machine pneumatique de Geissler. Cette disposition permet de mesurer la pression du cyanogène et d'extraire le gaz produit pour en constater la pureté.

Ces tubes ont été chauffés successivement dans la vapeur de soufre (440 degrés) et de cadmium (860 degrés). Pour les températures intermédiaires qu'il nous était indispensable d'obtenir, nous avons employé une étuve formée de trois enveloppes concentriques en terre *b*, *M*, *c*, et chauffée par du gaz convenablement réglé. Le mouvement de l'air chaud se fait dans l'espace annulaire extérieur; l'enveloppe médiane *M*, fermée par en haut, est donc chauffée sur toute sa surface, et l'air chaud qu'elle contient ne participe pas au mouvement du gaz, quoique en libre communication avec lui. L'enveloppe intérieure *c*, fermée par le bas, se trouve placée dans une nappe tranquille d'air chaud; elle renferme les tubes à paracyanogène ainsi que l'appareil thermométrique. Celui-ci est formé d'un cylindre en porcelaine *P* plein d'air sec, communiquant avec le manomètre employé par l'un de nous dans des recherches faites avec M. H. Sainte-Claire Deville sur les densités de vapeur à des températures très-élevées. Les indications de ce

thermomètre nous ont permis de mesurer très-exactement les températures et, de plus, de constater que nos appareils pouvaient être maintenus pendant plusieurs heures à une température parfaitement constante.

Fig. 1.



Le paracyanogène chauffé à 860 degrés se transforme complètement en cyanogène gazeux, qui atteint rapidement la pression nécessaire à sa liquéfaction dans les parties froides de l'appareil; c'est donc à une température plus basse que le phénomène de la transformation partielle est observable.

A 440 degrés, il abandonne dans le vide une notable quantité de cyanogène, et le manomètre indique une pression assez forte; mais, si l'on enlève le gaz à l'aide de la machine pneumatique, on reconnaît qu'il arrive bientôt un moment où le vide se maintient. Le paracyanogène n'a donc pas de tension de transformation sensible à cette température, et s'il s'est dégagé du cyanogène dans les premiers instants, c'est que le paracyanogène, corps très-poreux, retient les gaz qu'il a condensés avec une énergie comparable à celle avec laquelle le charbon retient le gaz ammoniac, dont il n'abandonne les dernières traces qu'au rouge (').

(') Ainsi que l'a constaté M. Isambert.

Ce dégagement de gaz cyanogène complique l'étude des conditions physiques dans lesquelles se produit la transformation du paracyanogène en cyanogène gazeux. On élimine cette cause d'erreur en faisant avec le paracyanogène, maintenu longtemps à la même température, plusieurs déterminations; on expulse chaque fois une certaine quantité de gaz après avoir mesuré la pression, et cela jusqu'à ce que cette pression garde une valeur constante. On obtient ainsi la véritable tension de transformation, masquée aux températures peu élevées par le dégagement du cyanogène condensé.

Il faut chauffer vers 500 degrés pour obtenir une tension de transformation sensible. Dans le voisinage de cette température, les tensions sont encore faibles, mais d'une observation facile. Dès que la température s'élève au-dessus de 550 degrés, une nouvelle difficulté se présente : les tensions semblent croître sans limite avec le temps; c'est qu'à partir de cette température la transformation du paracyanogène en cyanogène est accompagnée d'une décomposition mesurable, quoique très-lente, en azote et carbone. La pression observée doit donc augmenter constamment : elle est la somme des pressions du gaz cyanogène et de l'azote. L'analyse du gaz devient alors indispensable pour calculer la pression de cyanogène que supporte le paracyanogène. Ces précautions prises, on constate que la tension de transformation croît avec la température et est constante pour une température donnée.

Pour confirmer l'exactitude de nos déterminations, nous avons jugé utile de faire des expériences comparatives sur des quantités de matières très-différentes : deux tubes contenant l'un 10 grammes, l'autre 20 grammes de paracyanogène ⁽¹⁾, ont été chauffés dans des conditions identiques; ils nous ont fourni les mêmes valeurs pour les pressions de cyanogène, quoique les pressions totales dues au mélange de cyanogène et d'azote fussent très-différentes.

Le tableau suivant, qui contient quelques-uns des résultats de nos expériences, montre la loi que suivent les tensions de transformation du paracyanogène en cyanogène.

(¹) Le paracyanogène étant un corps extrêmement léger et spongieux, nous avons été obligés, pour opérer sur une grande quantité de matière, de le comprimer en petits cylindres.

| TEMPÉRATURES. | TENSIONS de transformation du paracyanogène. | OBSERVATIONS. |
|---------------|---|---|
| 502° | 54 ^{mm} | Les nombres avec astérisques ont été obtenus avec le paracyanogène préparé par le cyanure d'argent. Les autres ont été fournis par le paracyanogène extrait du cyanure de mercure, et parfaitement débarrassé du métal. |
| 506 | 56 | |
| 559 | 123* | |
| 575 | 129* | |
| 587 | 157 | |
| 599 | 275* | |
| 601 | 318 | |
| 629 | 868* | |
| 640 | 1310 | |

On voit donc qu'en éliminant les complications inhérentes au sujet, on peut arriver à établir que le paracyanogène, entre certaines limites de température, se transforme partiellement en cyanogène, et que cette transformation s'arrête dès que le cyanogène exerce sur le paracyanogène une pression déterminée pour chaque température.

Cette invariabilité de la pression pour une température donnée suffirait à elle seule pour établir l'existence de la transformation inverse du cyanogène en paracyanogène : nous avons vérifié le fait par des expériences directes exécutées en soumettant à l'action de la chaleur des tubes scellés à la lampe, qui contenaient de petites quantités de cyanogène liquéfié et pur; mais, bien que la transformation du paracyanogène en cyanogène s'effectue rapidement, la transformation inverse est extrêmement lente. La température la plus favorable est celle de 500 degrés environ; la transformation s'effectue cependant déjà à des températures inférieures, celle de 440 degrés et même celle de 350 degrés, par exemple; mais alors elle est d'une lenteur excessive (').

(') On peut rendre cette transformation beaucoup plus rapide en ajoutant un globule de mercure dans le tube scellé, contenant le cyanogène liquéfié. On constate alors que dans ces conditions de température et de pression le mercure se combine directement au cyanogène et forme du cyanure de mercure qui vient se condenser en partie dans les points les moins chauds de l'appareil. Ce cyanure de mercure, en subissant ultérieurement une décomposition partielle, laisse un squelette de paracyanogène dont le poids vient s'ajouter à celui qui est produit par la transformation directe.

Pour avoir les quantités de paracyanogène pur nécessaires pour les expériences que nous venons de décrire, nous avons dû étudier le meilleur procédé de préparation de ce corps; nous donnerons successivement l'action de la chaleur sur le cyanure de mercure et sur le cyanure d'argent.

Action de la chaleur sur le cyanure de mercure. — On sait que le cyanure de mercure soumis à l'action de la chaleur laisse un résidu de paracyanogène. Nous avons recherché comment la proportion de paracyanogène qui se forme est influencée tant par la température à laquelle s'effectue la décomposition du cyanure que par la pression exercée par le cyanogène sur le sel qui se décompose.

L'emploi des appareils à température constante produite, par les vapeurs de liquides maintenus en ébullition, nous a permis de réaliser un grand nombre d'expériences comparables, exécutées dans des tubes scellés à la lampe et portés en tous leurs points à la même température. Cette dernière précaution est indispensable si l'on veut faire des déterminations numériques; car, dans toutes les opérations exécutées dans des tubes dont une partie seulement était chauffée, nous avons constaté qu'une certaine quantité de cyanure de mercure échappait à la décomposition par suite d'une volatilisation apparente ou réelle, et se déposait sur les parties froides en beaux cristaux incolores qui appartiennent au système du prisme droit à base carrée.

Le tableau suivant, qui résume quelques-uns de nos résultats, fait nettement ressortir l'avantage d'une décomposition à basse température et sous une forte pression :

| TEMPÉRATURE. | PRESSION qu'exercerait la totalité du cyanogène. | PRESSION FINALE du cyanogène non transformé. | PROPORTION de paracyanogène. • | OBSERVATIONS. |
|--------------------------------|---|--|---|---|
| 350° (mercure bouillant). | 21 atmosph. | 14 atmosph. | 34 p. 100 | Dans ces expériences, le cyanure de mercure a été complètement décomposé après 72 heures de chauffe à 350 degrés, ou après 26 heures de chauffe à 440 degrés. |
| | 32 » | 20,5 » | 37 p. 100 | |
| | 57 » | 34 » | 40 p. 100 | |
| 440° (soufre bouillant). | ... » | 1 » | 12 p. 100 | La décomposition à 600 degrés se fait en quelques instants : dans ces conditions, le cyanogène gazeux qui se dégage est complètement absorbable par la potasse. |
| | 35 » | 30 » | 15 p. 100 | |
| | 45 » | 36 » | 20 p. 100 | |
| | 62 » | 48 » | 23 p. 100 | |
| 600° environ (étuve à air). | 108 » | 65 » | 40 p. 100 | |
| | 82 » | 63 » | 22 p. 100 | |

Préparation du paracyanogène. — Pour préparer le paracyanogène, on introduira donc le cyanure de mercure par fractions de 5 grammes dans des tubes en verre très-résistant, de 10 centimètres environ de capacité, qu'on ferme à la lampe et qu'on chauffe ensuite pendant vingt-quatre heures à la température de 440 degrés (soufre en ébullition). A cette température, le paracyanogène est complètement inaltérable (¹).

Les $\frac{40}{100}$ environ du cyanogène passent à l'état de paracyanogène. Pour débarrasser ce corps du mercure qui s'y trouve mélangé intimement, on fera passer dans le tube, porté de nouveau à 440 degrés, après avoir été ouvert aux deux extrémités, un courant de cyanogène gazeux qui entraînera le métal. Ce mode de purification du paracyanogène, par voie sèche et à une température peu élevée, est préférable au procédé ordinaire de purification par l'acide sulfurique et calcination au rouge sombre; car le paracyanogène est un corps très-poreux et très-hygroscopique qui retient énergiquement tous les réactifs avec lesquels on le met en contact. La petite quantité d'eau qu'il absorbe

(¹) On obtient, dans ces conditions, des résultats beaucoup meilleurs que par le procédé de Brown, qui consiste à chauffer *au rouge sombre* du cyanure de mercure dans un tube de fer fermé par un bouchon métallique, que traverse un conduit obstrué avec du plâtre. Ce plâtre devient poreux en perdant son eau; il laisse partir les vapeurs mercurielles et à plus forte raison le cyanogène.

à l'air suffit pour déterminer, lorsqu'on le chauffe, la formation d'acide cyanhydrique et de composés ammoniacaux. La calcination seule au rouge sombre détruirait d'ailleurs une notable quantité de paracyanogène.

Action de la chaleur sur le cyanure d'argent. — Après avoir étudié la préparation du paracyanogène par le cyanure de mercure, nous nous sommes demandé si l'on n'obtiendrait pas de meilleurs résultats par l'emploi du cyanure d'argent. Les particularités singulières de la décomposition de ce corps, à peine signalées jusqu'à ce jour, méritaient d'ailleurs une étude spéciale.

D'après Thaulow, le cyanure d'argent, soumis à l'action de la chaleur, abandonne *la moitié* de son cyanogène à l'état gazeux; il se produit en même temps une incandescence de toute la masse, et *l'autre moitié* du cyanogène, transformée en paracyanogène, reste unie à l'argent et à l'état de *paracyanure* ⁽¹⁾. Il résulte de nos expériences que le cyanure d'argent se décompose à une température très-peu supérieure à 350 degrés. Chauffé progressivement jusqu'à 440 degrés et maintenu à cette température, il se décompose complètement, sans fusion ni ignition. La proportion du cyanogène qui, dans ces conditions, passe à l'état de paracyanogène est d'environ 17 pour 100 si l'on maintient le vide pendant la décomposition; elle atteint 20 pour 100 si l'on opère sous la pression atmosphérique, et peut s'élever jusqu'à 64 pour 100 quand on opère dans des tubes scellés, où la pression est d'environ 60 atmosphères.

(1) Le paracyanure d'argent résisterait, suivant Thaulow, à la chaleur la plus intense; pour en séparer l'argent, il emploie successivement l'acide azotique étendu et l'acide sulfurique concentré. Quant au gaz cyanogène, qui s'est dégagé pendant la décomposition du cyanure, il différerait, suivant lui, du gaz que donne le cyanure de mercure: il aurait une odeur tout autre, il exciterait les vomissements et se liquéfierait à 4 degrés sous la pression atmosphérique.

Dans les nombreuses expériences que nous avons faites sur la décomposition du cyanure d'argent par la chaleur, nous avons toujours obtenu du gaz cyanogène identique à celui que fournit le cyanure de mercure; il a la même odeur vive qui prend aux yeux et aux narines; il ne se liquéfie à zéro que sous la pression de 4 atmosphères ou à — 20 degrés sous la pression atmosphérique. Les propriétés singulières observées par Thaulow nous paraissent dues à la présence d'un peu d'acide cyanhydrique tenant à la difficulté de dessécher complètement le cyanure d'argent, corps très-hygrométrique.

Le cyanure d'argent, dont on élève lentement la température jusqu'à 600 degrés environ sous la pression ordinaire, se décompose sans fusion ni ignition, tandis qu'il y a fusion et ignition si l'élévation de température est très-brusque; mais, dans les deux cas, il laisse dégager à l'état gazeux plus de la moitié de son cyanogène; la proportion de paracyanogène formé ne dépasse pas 41 pour 100.

Si, à cette même température, on opère en vase clos, où la pression atteint 80 atmosphères, on obtient jusqu'à 76 pour 100 de paracyanogène.

La proportion de paracyanogène augmente donc très-notablement avec la pression que supporte le cyanure au moment de sa décomposition, que cette décomposition soit ou non accompagnée de fusion et d'ignition, phénomène qui se produit toujours lorsqu'une forte proportion de cyanogène passe *brusquement* à l'état de paracyanogène. Les proportions variables de paracyanogène obtenues dans les expériences que nous venons de citer excluent toute idée de combinaison définie entre ce corps et l'argent. Le paracyanogène n'est pas là à l'état de paracyanure; il est simplement disséminé dans l'argent pulvérulent ou fondu, et on l'en isole en broyant la matière avec du mercure; ce métal s'empare de l'argent et laisse le paracyanogène avec ses propriétés ordinaires.

Quoique le cyanure d'argent, chauffé en vase clos, fournisse plus de paracyanogène qu'une quantité équivalente de cyanure de mercure, ce dernier sel paraît devoir être préféré pour la préparation du paracyanogène, parce qu'il est plus facile à préparer, à purifier et à dessécher.

CHAPITRE II.

TRANSFORMATION DE L'ACIDE CYANIQUE EN SES ISOMÈRES ET TRANSFORMATIONS INVERSES.

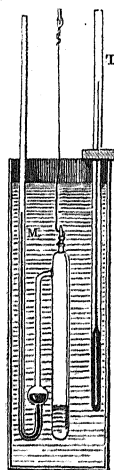
L'acide cyanurique ordinaire et son isomère la cyamélide (acide cyanurique insoluble), qui se transforment en acide cyanique gazeux sous l'influence de la chaleur, vont nous présenter des phénomènes comparables à ceux que nous a offerts le paracyanogène. Ici aussi la pression

du gaz cyanique pourra servir à mesurer la tension de transformation de ses isomères.

La cyamélide et l'acide cyanurique ne se transforment pas d'une manière sensible en acide cyanique au-dessous de 150 degrés. Vers 440 degrés (soufre bouillant), cette transformation est très-rapide, mais elle se complique d'une décomposition partielle. Cette décomposition très-lente devient cependant sensible quand on prolonge la durée de l'expérience, comme cela est nécessaire pour s'assurer de la constance de la pression exercée par l'acide gazeux; aussi la détermination de cette pression exige-t-elle que l'on tienne compte de la force élastique des gaz permanents. Aucune décomposition ne se produisant au-dessous de 350 degrés, on pourra, avec toute sécurité, mettre en évidence la marche des tensions de transformation de ces corps si l'on se borne à observer entre 150 et 350 degrés.

La difficulté que l'on éprouve, même en se restreignant entre ces limites, à maintenir à une température constante les diverses parties de tubes de grande hauteur nous a forcés à employer des méthodes entièrement différentes suivant que nous opérons au-dessus ou au-dessous de 250 degrés. L'appareil qui nous sert au-dessous de cette

Fig. 2.



température se compose d'un tube de verre renfermant la matière solide et portant latéralement un manomètre d'environ 30 centimètres de

hauteur. On fait le vide dans l'appareil avant de le fermer à la lampe, et on le plonge ensuite dans un bain d'huile maintenu à une température constante par un fourneau à gaz convenablement réglé.

Dans le voisinage de 250 degrés, le phénomène présente une parfaite analogie avec celui de la vaporisation des liquides; la colonne de mercure atteint assez rapidement, dans le manomètre, une hauteur limite indépendante de la quantité de matière en excès, et de l'état cristallisé ou amorphe de cette matière (acide cyanurique ou cyamélide).

Une élévation de température accroît la pression, mais celle-ci reprend, au bout de quelques heures, sa première valeur si l'on revient à la température initiale de l'observation.

Ces tensions de transformation isomérique ne se manifestent pas avec la même rapidité dans toutes les parties de l'échelle thermométrique; ainsi, entre 150 et 200 degrés, la pression n'atteint que très-lentement sa valeur maximum, et quand, par une nouvelle élévation momentanée de température, on a dépassé cette limite, il faut plusieurs jours pour que la pression revienne à la valeur primitivement observée. La transformation de l'acide cyanique gazeux en son isomère solide est encore beaucoup plus lente quand, après avoir chauffé au-dessus de 150 degrés, on abaisse la température au-dessous, à 100 degrés par exemple; elle n'est pas achevée au bout de huit jours. L'isomère qui prend naissance dans la transformation de l'acide cyanique diffère d'ailleurs suivant la température à laquelle elle se produit; ainsi, au-dessus de 150 degrés, on obtient des cristaux d'acide cyanurique ordinaire parfaitement transparents et solubles dans l'eau ⁽¹⁾; au-dessous de 150 degrés, on obtient de la cyamélide ou acide cyanurique insoluble amorphe.

Nous avons exécuté simultanément trois séries d'expériences avec des appareils identiques, chauffés dans le même bain, afin de pouvoir comparer la marche de la transformation de l'acide cyanurique et de la cyamélide. La première série d'expériences a été faite avec de l'acide cyanurique parfaitement sec, la seconde et la troisième avec de la cyamélide; mais le poids de cyamélide employé dans la seconde était dix fois moindre que dans l'autre. Nous avons ainsi constaté que les pres-

(¹) La cyamélide longtemps à cette température se transforme en acide cyanurique cristallisé.

sions étaient bien indépendantes de la quantité de matière et de la nature de l'isomère qui sert de point de départ.

Le tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus; il montre que les tensions du gaz cyanique émis, soit par la cyamélide, soit par l'acide cyanurique, croissent avec la température, et que la transformation s'arrête dès que le gaz cyanique exerce sur son isomère une pression déterminée pour chaque température :

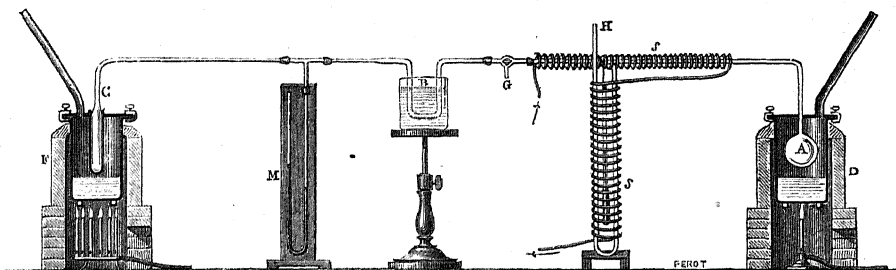
| Températures. | Tensions de transformation. |
|---------------|--------------------------------|
| 160° | 56 ^{mm} |
| 170 | 68 |
| 180 | 94 |
| 195 | 125 |
| 215 | 157 |
| 227 | 180 |
| 251 | 285 |
| 330 | 740 |
| 350 | 1200 |

Les deux derniers nombres ont été obtenus par une méthode différente de celle qui est décrite ci-dessus; elle repose sur l'observation suivante, faite dans le cours de nos expériences : *l'acide cyanique en vapeur se transforme d'autant plus rapidement en son isomère solide, quand on dépasse la pression limite correspondant à une température donnée, que celle-ci est plus élevée.* L'élévation de température facilite donc le dégagement de chaleur qui accompagne la transformation. Ainsi, tandis qu'un excès de vapeur résiste pendant plusieurs jours à la température ordinaire, il se transforme en quelques heures à 250 degrés et en quelques minutes à 350 degrés. Il en résulte que, si l'on fait arriver dans un appareil, dont les différents points sont à des températures très-différentes, du gaz acide cyanique sous une pression supérieure à la tension de transformation qui correspond à la température la plus élevée, c'est, d'après ce que nous venons de dire, dans ces points les plus chauds que se fera la condensation la plus rapide de l'excès de vapeur, et c'est la pression limite correspondant à cette température qui s'établira au bout de peu de temps.

En nous fondant sur ces faits, nous avons employé un appareil com-

posé d'un ballon A communiquant avec un manomètre à mercure H. Le ballon était porté à 350 degrés (mercure bouillant), et toutes les autres parties étaient entourées d'un serpentín métallique *s, s* dans lequel circulait constamment de la vapeur d'eau à 100 degrés.

Fig. 3.



Après avoir fait le vide dans le ballon, on y fait arriver rapidement de la vapeur d'acide cyanique (¹); la pression augmente et atteint bientôt 1200 millimètres. A partir de ce moment, elle reste constante, quelle que soit la quantité de vapeur cyanique que l'on fasse pénétrer dans le ballon, l'excès se transformant au fur et à mesure. On connaît donc ainsi la tension de transformation correspondant à 350 degrés. Une seconde opération, faite dans des conditions analogues, nous a donné la tension de transformation à 330 degrés. Ces dernières observations suffiraient à elles seules pour établir que l'acide cyanique et la cyamélide ont, comme le paracyanogène, aux différentes températures, une tension constante de transformation.

L'ensemble des expériences précédentes établit que l'acide cyanique en vapeur, porté à des températures déterminées, se transforme partiellement en acide cyanurique, et que les tensions qui limitent le

(¹) L'acide cyanique employé est préparé en décomposant dans un tube C chauffé à 440 degrés (soufre bouillant) de l'acide cyanurique sec ou de la cyamélide pure. Au-dessous de cette température la transformation se fait avec une trop grande lenteur. L'acide cyanique qui se dégage à l'état de vapeur est condensé dans un récipient B maintenu à — 20 degrés par un mélange de glace et de chlorure de calcium cristallisé. Le tube C est séparé du récipient par un trait de chalumeau, dès qu'on a recueilli assez d'acide cyanique liquide. On n'établit la communication du ballon A avec le récipient B qu'après avoir expulsé de celui-ci les gaz permanents en y faisant le vide.

phénomène sont numériquement égales à celles qu'on obtient dans la transformation inverse.

Avant nos recherches, on ne connaissait que la transformation de l'acide cyanique liquide décrite par M. Wöhler. La différence profonde qui existe entre la transformation isomérique de ce liquide et celle de sa vapeur est maintenant facile à caractériser.

L'acide cyanique liquide, maintenu à zéro, se transforme rapidement et d'une façon complète; mais, pendant que le liquide se transforme, la vapeur qui sature l'espace libre au-dessus de lui conserve temporairement son état gazeux et la tension maximum qu'elle avait avant le changement isomérique du liquide. Cette vapeur n'échappe cependant pas indéfiniment à la transformation en cyamélide; celle-ci apparaît peu à peu en couche mince et uniforme sur les parois du verre dans lequel se fait à la longue un vide absolu.

Si, au lieu de considérer la vapeur d'acide cyanique à zéro, nous la prenons à une température élevée, 200 degrés par exemple, il résulte de nos expériences que la transformation est limitée. La vapeur cesse de se transformer dès que sa tension, après avoir diminué peu à peu, a pris une valeur minimum différente de la tension primitive de la vapeur d'acide cyanique. Cette tension nouvelle est la tension de transformation.

Ainsi la tension de transformation d'une vapeur pour une température donnée se distingue de sa tension maximum relative à la même température à la fois par sa valeur absolue et par ce fait qu'elle ne s'établit en général que très-lentement. Ce n'est qu'à des températures élevées que la rapidité avec laquelle on obtient la tension de transformation devient plus grande et comparable à celle avec laquelle s'établit la tension maximum d'une vapeur.

Cette distinction entre la tension maximum d'une vapeur et sa tension de transformation permet de comprendre le phénomène complexe présenté par une substance qui, à une même température, peut se vaporiser et se transformer. On a d'abord, pendant un temps plus ou moins long, une tension maximum de vapeur, limitant le phénomène physique de la vaporisation; puis, finalement, une tension minimum qui limite le phénomène chimique de la transformation.

CHAPITRE III.

TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES DU PHOSPHORE.

La distinction que nous venons d'établir va nous permettre d'analyser complètement la transformation allotropique du phosphore et de séparer des phénomènes jusqu'ici confondus et regardés, malgré leur différence profonde, comme devant obéir à une seule et même loi. La transformation du phosphore blanc liquide en phosphore rouge rappelle la transformation de l'acide cyanique liquide en cyamélide, tandis que la production du phosphore rouge aux dépens de la vapeur de phosphore obéit aux lois de la transformation du gaz cyanique en acide cyanurique.

Cette double origine du phosphore rouge complique les expériences faites avec un poids de phosphore supérieur à celui qui est susceptible de se vaporiser dans une enceinte donnée. Elle ne permet de formuler aucune hypothèse qui puisse rendre compte, d'une manière générale, de la vitesse avec laquelle se produit la transformation du phosphore dans la première partie de l'expérience.

La facilité avec laquelle se fait la transformation du phosphore liquide porté à une certaine température, 280 degrés par exemple, est de tous points comparable à la production de la cyamélide aux dépens de l'acide cyanique liquide ('). Comme celle-ci, elle porte sur la totalité du phosphore resté liquide. La vapeur émise vers 260 degrés se montre aussi stable à cette température que le gaz cyanique à une température basse.

D'un autre côté, à une température suffisamment élevée, la vapeur de phosphore, comme celle de l'acide cyanique, éprouve une transformation seulement partielle : le phosphore rouge prend naissance, comme l'acide cyanurique, aux dépens d'une vapeur, et la transformation cesse lorsque la pression, après avoir diminué graduellement,

(') Cette similitude se poursuit dans les effets calorifiques : la transformation de l'acide cyanique liquide en cyamélide se produit avec dégagement de chaleur et de lumière; celle du phosphore blanc, porté à 280 degrés, détermine une élévation brusque de la température du liquide qui, d'après M. Hittorf, passe de 280 à 370 degrés.

atteint une nouvelle limite. La rapidité de ce changement est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Nous avons fait une première série d'expériences pour fixer approximativement le poids de phosphore qu'un vase déterminé peut contenir à l'état de vapeur à une température donnée : pour cela, nous chauffons rapidement à 360 ou 440 degrés, dans des vases transparents, des poids variables de phosphore. Ces expériences nous ont fourni une première limite inférieure de la tension maximum de la vapeur de phosphore. En prolongeant ensuite l'action de la chaleur sur cette vapeur, nous avons pu la transformer partiellement en phosphore rouge et constater que sa transformation s'arrête quand il s'est établi une tension minimum. Cette seconde partie de l'expérience fournit le poids du litre de la vapeur de phosphore pris sous la pression qui correspond à la tension de transformation, dont on peut aussi calculer la valeur.

La moyenne des expériences faites à 360 degrés nous donne, pour le poids du litre de phosphore resté à l'état de vapeur, après cinq cent quarante heures de chauffe, $0^{\text{gr}}, 285$. La moyenne des expériences faites à 440 degrés nous donne, pour le poids du litre de phosphore resté à l'état de vapeur après trente heures de chauffe, $3^{\text{gr}}, 700$ ⁽¹⁾.

On en déduit que la tension de transformation à 360 degrés est $0^{\text{atm}}, 12$, et que la tension de transformation à 440 degrés est $1^{\text{atm}}, 75$.

Les tensions maxima du phosphore à ces températures de 360 et de 440 degrés sont très-supérieures aux tensions de transformation correspondantes, puisque ces dernières ne s'établissent qu'à la suite de la production d'un enduit uniforme de phosphore rouge formé aux dépens de la vapeur. Quant à leur détermination directe, elle présente à ces températures des difficultés particulières. On peut craindre en effet que, par suite de la chaleur dégagée dans la transformation du liquide, il ne se produise une surchauffe. Pour nous mettre à l'abri de cette cause d'erreur, nous avons, dans chaque expérience, mesuré directe-

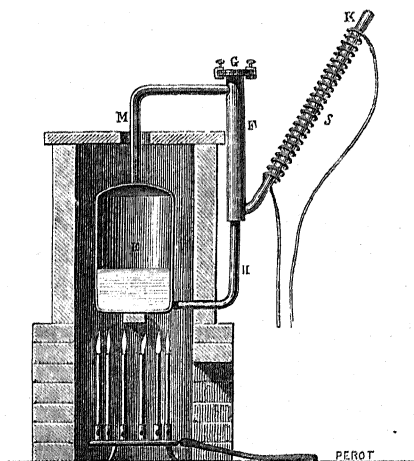
⁽¹⁾ Ce nombre a été obtenu en 1871 par M. G. Lemoine, qui a montré que, contrairement à l'opinion de M. Hittorf, on obtient la même limite en partant du phosphore ordinaire ou du phosphore rouge. Nous avons nous-mêmes établi, dès 1868, que l'on obtient la même valeur pour la tension de transformation de l'acide cyanique, quel que soit celui des isomères qui serve de point de départ.

ment et simultanément la température du phosphore bouillant et la force élastique de sa vapeur. Nous avons ainsi pu constater que, en portant rapidement du phosphore liquide à 360 degrés, il faut, pour l'empêcher d'entrer en ébullition à cette température, exercer sur sa surface une pression de 3^{atm}, 2. Si on le porte de même rapidement à 440 degrés, il faut, pour l'empêcher de bouillir à cette température, une pression de 7^{atm}, 5.

Cette méthode étant d'une application difficile et dangereuse pour des températures plus élevées, nous en avons cherché une autre qui est indirecte, mais plus commode, et nous l'avons appliquée, après avoir vérifié son exactitude en comparant les résultats qu'elle donne à 360 et à 440 degrés avec ceux que nous a fournis la méthode précédente.

Nous chauffons dans un courant de vapeur de mercure ou de soufre un tube vertical (*fig. 4*) terminé à son extrémité inférieure par une ampoule qui contient un poids de phosphore ordinaire un peu supérieur à celui qui peut se vaporiser. Le courant de vapeur de mercure

Fig. 4.



ou de soufre circule de haut en bas, et, par suite, le tube placé en F arrive à la température qu'il doit atteindre et garder pendant toute l'opération, d'abord dans sa partie supérieure, et ensuite de proche en proche, jusqu'à sa partie inférieure.

Après quelques heures de chauffe, le phosphore rouge qui provient

de la transformation du liquide est tout entier dans l'ampoule, et celui qui résulte de la transformation de la vapeur tapisse les parois du tube sous forme d'un enduit uniforme et translucide de couleur rouge pourpre (¹).

La somme des poids de cet enduit et du phosphore resté en vapeur donne le poids total de la vapeur qui s'était formée d'abord, et permet par suite de calculer la force élastique maximum correspondante.

La moyenne des expériences ainsi réalisées nous donne, pour la tension maximum de la vapeur de phosphore à 360 degrés : 3^{atm} , 2, et à 440 degrés : 7^{atm} , 3.

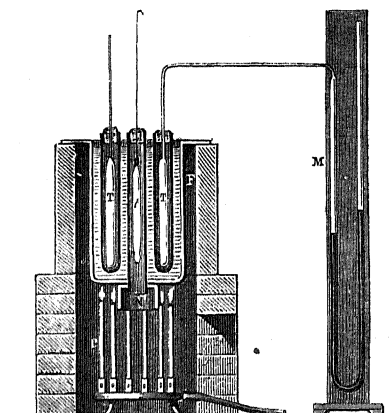
La tension maximum de vapeur d'un corps susceptible de se vaporiser et de se transformer peut donc être mesurée par cette méthode nouvelle aussi exactement que par la méthode directe, à la condition que le produit de la transformation du liquide en excès reste tout entier dans l'ampoule qui termine la partie inférieure du tube scellé dans lequel se fait l'expérience. Pour réaliser à d'autres températures cette même condition de séparation des produits du liquide et de la vapeur, condition que nous remplissions précédemment en chauffant nos tubes par un courant descendant de vapeur de mercure ou de soufre, nous avons, dans notre nouvelle série d'expériences, introduit lentement les tubes *t* de bas en haut dans un cylindre vertical en fer N (*fig. 5*), fermé par sa partie supérieure et maintenu à une température constante par un bain de plomb en fusion. Après un temps variable, assez long pour que le tube soit tapissé d'un enduit uniforme de phosphore rouge, résultant de la transformation de la vapeur, on le retire rapidement et on le met à refroidir sur un plan incliné dans une position telle, que le phosphore provenant de la condensation se dépose le plus loin possible de l'ampoule qui contient le phosphore non vaporisé.

La température était déterminée par un thermomètre à air T fermé au moment où l'on mettait à refroidir le tube à phosphore. On s'assurait

(¹) Si l'on avait chauffé le tube à la manière ordinaire, dans un bain de liquide ou de vapeur, une portion du phosphore se serait condensée en gouttelettes sur diverses parties du tube; il eût été alors impossible de séparer le phosphore rouge provenant de la transformation de ces gouttelettes liquides de celui qui provient de la transformation de la vapeur.

de l'invariabilité de la température par un appareil manométrique sensible M communiquant avec un récipient T' plongé dans le plomb fondu.

Fig. 5.



En opérant ainsi, nous sommes arrivés aux résultats suivants :

Les tensions obtenues sont indépendantes de l'excès plus ou moins grand de phosphore employé, tant que l'on opère à des températures qui ne dépassent pas 520 degrés ⁽¹⁾.

Au-dessus de cette température, la transformation du liquide est trop rapide pour que les tensions maxima aient le temps de s'établir; et même dès 550 degrés, la transformation du phosphore liquide étant plus rapide que sa vaporisation, on ne peut plus obtenir une pression supérieure à la tension de transformation : ce que l'on reconnaît facilement à ce que la vapeur de phosphore émise par le liquide ne change plus d'état; les tubes sont en effet transparents et incolores au moment où on les retire du cylindre moufle; mais le plus léger refroidissement détermine la condensation du phosphore, qui se montre alors en gouttes d'un rouge brun ⁽²⁾.

⁽¹⁾ La transformation du liquide est à toutes ces températures beaucoup plus rapide que celle de la vapeur émise.

⁽²⁾ Cette coloration des gouttes attestant la rapide transformation du *liquide* pendant le refroidissement se produit également, quoique d'une manière moins apparente, aux températures inférieures à 540 degrés. La nécessité de maintenir ce phosphore, provenant de la condensation, séparé de celui qui est resté dans l'ampoule explique l'inclinaison que nous

La marche du phénomène ne se modifie pas jusque vers 580 degrés, limite extrême que nous n'avons pu dépasser, la pression que le verre avait à supporter étant de 56 atmosphères (¹).

En résumé, nous avons pu déterminer, par l'emploi de notre appareil, les tensions de transformation jusqu'au rouge, et les tensions maxima jusque vers 520 degrés, température au-dessus de laquelle ces tensions ne peuvent plus s'établir.

Les tensions de transformation s'obtiennent au-dessus de 540 degrés en quelques minutes, que l'on parte du phosphore ordinaire ou du phosphore rouge. Pour déterminer exactement les tensions de transformation pour les températures inférieures à 540 degrés, il faut partir du phosphore rouge, ou bien employer des poids de phosphore tels, que le tube ne présente pas d'enduit au moment où il est retiré du bain métallique, après un séjour suffisamment prolongé.

Les résultats de nos expériences sont résumés dans le tableau suivant :

donnons à nos tubes pendant le refroidissement. Cette transformation du phosphore après sa condensation, se produisant déjà à 440 degrés, rend compte de la petite différence que nous avons constatée entre les valeurs obtenues pour la tension maximum par la méthode directe et par notre méthode, quand nous laissons le tube vertical pendant le refroidissement. Le poids de phosphore ordinaire trouvé après un refroidissement très-rapide représente une fraction d'autant plus faible du poids de phosphore réellement vaporisé que le tube a été porté à une température plus élevée. Les tensions de transformation ne pourraient donc être à toutes les températures déterminées par la quantité de phosphore ordinaire persistant après le refroidissement.

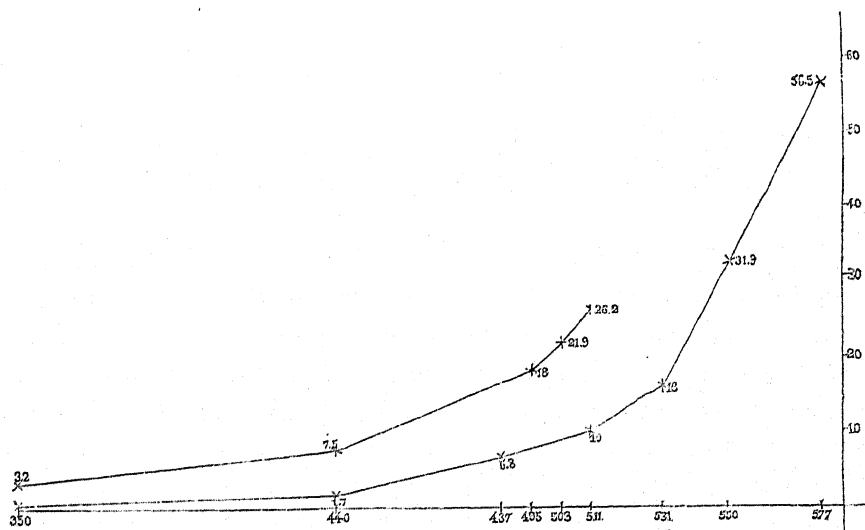
Dans toutes les expériences faites avec le phosphore rouge nous avons toujours constaté que ce phosphore restait pulvérulent; sa nuance seule est modifiée. L'empatement, quand il se produit, est la conséquence de la transformation du phosphore liquide condensé sur cette poudre lors des variations de la température et surtout lors du refroidissement final, tel qu'il était pratiqué par les chimistes qui se sont occupés de cette étude.

(¹) Le verre étant alors porté au rouge, on doit opérer dans des tubes très-peu fusibles, très-épais et d'un petit diamètre. En maintenant le phosphore à une température très-voisine du ramollissement du verre, on obtient du phosphore rouge à l'état cristallisé. Le phosphore rouge aussi fortement chauffé se présente en masse d'un noir violacé, d'apparence fondue, à cassure conchoïde et translucide sur les bords : c'est dans les cavités de cette matière que les cristaux se montrent d'abord, de façon à rappeler les géodes de quartz hyalin dans les agates.

| Température. | Tensions maxima. | Tension de transformation. |
|--------------|---------------------|-------------------------------|
| 360° | atm 3,2 | atm 0,12 |
| 440 | 7,5 | 1,75 |
| 487 | » | 6,80 |
| 494 | 18,0 | » |
| 503 | 21,9 | » |
| 510 | » | 10,8 |
| 511 | 26,2 | » |
| 531 | » | 16,0 |
| 550 | » | 31,0 |
| 577 | » | 56,0 |

Nos déterminations montrent que la tension de transformation est, pour chaque température, très-différente de la tension maximum de vapeur correspondante. La courbe des pressions maxima (*fig. 6*) et celle des tensions de transformation construites avec ces valeurs mettent en évidence la parfaite continuité des deux phénomènes.

Fig. 6.

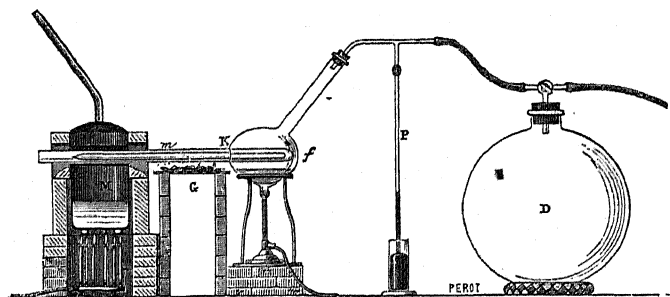


Dans le cours des expériences précédentes, nous avons remarqué que la transformation de la vapeur de phosphore est d'autant plus rapide

que la température est plus élevée. Comme d'ailleurs la tension maximum pour une température donnée est, ainsi que le montre le tableau précédent, supérieure à la tension de transformation pour une température notablement plus élevée, il doit en résulter que si l'on fait arriver dans une enceinte dont les différents points sont à des températures différentes de la vapeur de phosphore ayant la tension maximum correspondant à la température la plus basse, ce sera dans la partie la plus chaude de l'enceinte, et là seulement que devra, dans les premiers moments, se faire, aux dépens de la vapeur, le dépôt de phosphore rouge. Cette conséquence de la rapidité croissante de la transformation de la vapeur avec la température méritait d'être contrôlée par l'expérience; c'est ce que nous avons essayé de réaliser.

La disposition qui nous a le mieux réussi est la suivante : Un tube vide d'air (*fig. 7*), scellé à la lampe et contenant du phosphore rouge en

Fig. 7.



son milieu mK , était chauffé dans cette partie à 500 degrés environ au moyen de la grille G , tandis que les deux extrémités étaient maintenues à des températures différentes et inférieures à 500 degrés. La vapeur provenant du phosphore rouge se répandait dans tout l'espace; elle venait se condenser dans l'extrémité la plus froide f dès que sa tension dépassait la tension maximum répondant à la température de cette partie de l'appareil. Cette dernière tension représente donc la pression de la vapeur dans l'enceinte. L'expérience montre que, si l'on choisit convenablement les deux températures des extrémités, on obtient d'un côté du phosphore liquide, tandis que de l'autre on a une couche mince et uniforme de phosphore rouge provenant de la

transformation directe de la vapeur. De cette manière nous séparons nettement le phénomène physique de la condensation d'une vapeur de celui de sa transformation; la première se manifeste dans les points les plus froids de l'enceinte, la seconde se produit dans l'extrémité opposée plus chaude.

Le tube que nous avons employé avait l'une de ses extrémités chauffée à 350 degrés (vapeur de mercure bouillant), et l'autre à 324 degrés (vapeur de bromure de mercure). Au bout d'une heure trente minutes, la portion du tube portée à 350 degrés présentait un enduit rouge orangé uniforme et translucide, tandis que l'autre extrémité, maintenue à 324 degrés, n'en offrait pas la moindre trace. On n'y voyait que quelques gouttes de phosphore liquide (¹).

Dans une autre série d'expériences, nous avons porté l'une des extrémités à 440 degrés (soufre bouillant sous la pression de 0^m, 760), et l'autre extrémité à 420 degrés (soufre bouillant sous la pression de 0^m, 470 mesurée par le manomètre P); on peut, au bout de quinze à vingt minutes, constater l'existence d'un bel enduit rouge dans l'extrémité portée à 440 degrés, et tout au plus une couche jaune extrêmement tenue à 420 degrés. Le sens du phénomène reste donc le même.

Ainsi donc la transformation de la vapeur de phosphore s'effectue, comme celle de la vapeur d'acide cyanique, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, et, comme cette dernière, la transformation se fait sur la *paroi chaude* d'une enceinte à des températures différentes (²).

Les expériences nombreuses et concordantes qui font le sujet de ce Mémoire montrent bien que la transformation d'un liquide et celle de

(¹) C'est donc bien dans l'extrémité la plus chaude du tube que se produit la transformation de la vapeur, pourvu que l'on maintienne toujours la tension maximum correspondant à la température de l'extrémité la plus froide.

(²) Nous attachons une certaine importance à ce phénomène, quoiqu'il ne soit que transitoire, parce qu'il différencie les transformations isomériques des simples changements d'état physique et nous rappellerons que nous avons les premiers montré que la dissociation pouvait se manifester aussi sur certains points déterminés qui ne sont ni les plus chauds ni les plus froids d'une enceinte à des températures différentes (*voir nos Recherches sur le sesquichlorure de silicium et la volatilisation apparente du silicium, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 443 et 563*).

sa vapeur obéissent à des lois complètement différentes; elles établissent, de plus, une distinction nette entre le phénomène de la transformation allotropique d'une vapeur et celui de sa condensation.

Le phénomène de la vaporisation d'un corps considéré sous deux états physiques différents, comme l'eau et la glace à zéro par exemple, est limité par une seule et même tension de vapeur, tandis que les corps susceptibles de se vaporiser et de se transformer présentent successivement deux tensions différentes correspondant, l'une au phénomène de la vaporisation, l'autre à celui de la transformation.
