

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

F. ISAMBERT

Recherches sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux

Annales scientifiques de l'É.N.S. 1^{re} série, tome 5 (1868), p. 129-159

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1868_1_5__129_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1868, 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/>

RECHERCHES

SUR LA

DISSOCIATION DE CERTAINS CHLORURES AMMONIACAUX,

PAR M. F. ISAMBERT,

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES.

Les phénomènes de dissociation ont été découverts par M. H. Sainte-Claire Deville, qui a résumé ses expériences dans une série de Leçons faites à la Société chimique (*). Il a établi alors la décomposition partielle de certains composés gazeux ou volatils, décomposition qui va en croissant à mesure que la température s'élève : c'est à ce phénomène que M. H. Sainte-Claire Deville a donné le nom de *dissociation*.

Dans deux Notes insérées dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, M. Debray a montré que la dissociation se produit également avec les corps solides formés par l'union directe de deux autres corps dont l'un est fixe et l'autre volatil. C'est ce qui résulte nettement de ses expériences, soit sur la décomposition du carbonate de chaux, soit sur la force élastique de la vapeur d'eau émise par les sels hydratés (**).

J'ai étudié de la même manière la décomposition des corps qu'on obtient en faisant absorber le gaz ammoniac par certains chlorures et iodures. J'ai laissé de côté pour le moment ceux de ces composés qui

(*) *Leçons sur la dissociation professées devant la Société chimique*, année 1864.

(**) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 603 (1867), t. LXVI, p. 194 (1868).

abandonnent leur ammoniaque seulement à une température supérieure à 300 degrés, et aussi ceux qui forment des combinaisons volatiles, comme le bichlorure d'étain, etc. Je me suis proposé principalement de rechercher comment les tensions varient avec la température, ou, en un mot, de suivre le phénomène de la dissociation graduellement dans un intervalle de température assez considérable. Les expériences antérieures, vu la difficulté d'obtenir ou de mesurer des températures constantes, ne permettant guère de faire une série continue de déterminations, la marche générale du phénomène restait forcément assez incertaine. Grâce à l'emploi de composés qui se dissocient d'une manière sensible, même à une basse température, il m'a été possible de construire un certain nombre de courbes qui montrent comment la tension varie à mesure que la température augmente.

La constance de la tension lorsque la température reste invariable étant ainsi établie comme loi générale, j'ai pu me servir de ce fait pour démontrer l'existence de composés nouveaux, alors que les procédés actuellement en usage ne fournissent aucun moyen sûr de les former ou même de rendre leur existence probable. L'étude de la dissociation des corps est donc très-fructueuse, puisque, non-seulement elle nous donne des renseignements précieux sur la manière d'agir des corps dans une circonstance déterminée, mais encore elle permet, dans un grand nombre de cas, de préparer des composés nouveaux, en nous faisant voir les conditions nécessaires à leur existence.

C'est au reste ce qu'a déjà indiqué M. Debray dans une Note précédemment citée, insérée aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, et relative aux tensions de la vapeur d'eau émise par les sels hydratés :

« La différence entre la décomposition des sels hydratés et celle du carbonate de chaux tient donc à ce qu'il n'existe pas de combinaisons intermédiaires entre la chaux et le carbonate de chaux, comme il en existe entre le sel anhydre et le composé le plus hydraté. On voit aussi qu'une étude approfondie de la tension de vapeur des sels hydratés permettrait de reconnaître les divers hydrates qu'un même sel est susceptible de fournir (*). »

(*) *Comptes rendus*, séance du 27 janvier 1868.

Méthodes et appareils.

La méthode d'expérimentation que j'ai constamment suivie dans le cours de ces Recherches comprend trois Parties distinctes :

- 1° Production du gaz ammoniac ;
- 2° Absorption de ce gaz et détermination de son poids ;
- 3° Dégagement du gaz et mesure de sa force élastique à diverses températures.

Pour obtenir le gaz ammoniac pur, sans être obligé à chaque expérience de perdre un temps considérable à purger complètement d'air tout l'appareil, j'ai profité d'un moyen très-commode, qui avait déjà été employé par MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost dans le cours de recherches encore inédites. L'appareil, tout à fait semblable à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène, se compose de deux flacons munis chacun d'une tubulure à la partie inférieure : un tube de caoutchouc, solidement fixé, relie ces deux tubulures entre elles. L'un des flacons contient une dissolution ammoniacale entièrement saturée à la température ordinaire ; la partie inférieure de l'autre vase est remplie de fragments de porcelaine ou de verre grossièrement concassés : ces débris forment une couche dont le niveau dépasse un peu la partie supérieure de la tubulure. Le reste du flacon renferme de la chaux potassée, fondue au rouge et coulée sur une dalle. L'ouverture de ce deuxième vase est fermée par un bouchon de caoutchouc dans lequel pénètre un tube, muni d'un bon robinet permettant de faire écouler le gaz quand on veut, ou bien d'empêcher sa sortie et par suite sa production. Le premier flacon est également muni d'un bouchon en caoutchouc que traverse un tube de verre, par lequel l'excès de gaz ammoniac peut se dégager à travers le mercure contenu dans un troisième vase. La *fig. 1* (*Pl. II*) donne une idée très-exacte de la forme de l'appareil : A est le flacon qui contient la chaux potassée, B celui qui renferme la dissolution d'ammoniaque ; enfin C, à la partie inférieure, offre une couche de mercure, et au-dessus se trouve une assez grande hauteur d'eau.

Dans ces conditions, la production du gaz ammoniac se comprend de suite. Si l'on ouvre le robinet D, la dissolution ammoniacale pénètre en vertu de la pesanteur dans le vase A et arrive au contact de la chaux

potassée qui lui enlève une partie de son eau. Comme cette dissolution est entièrement saturée, une portion du gaz dissous se dégage, et le gaz produit sort par l'ouverture F du tube, et va se rendre dans l'appareil où se fait l'absorption. Mais si l'on ferme le robinet D, ou bien si le gaz cesse d'être absorbé, il ne tarde pas à exercer sur le liquide une pression qui le force à remonter dans le vase B. Le liquide ne venant plus alors baigner la chaux potassée, le dégagement s'arrête et ne recommence plus tant qu'on n'a pas diminué la pression du gaz ammoniac en A. Si, par suite de l'élévation de la température, la dissolution saturée contenue dans le vase B émet de l'ammoniaque, le gaz se rend en C, où il se dissout dans l'eau après avoir traversé la couche de mercure.

Pour mettre l'appareil en état de fonctionner, le moyen le plus simple consiste, après avoir mis la chaux potassée en A, à verser en B une assez grande hauteur d'ammoniaque presque saturée, puis à faire arriver par FD un courant de gaz ammoniac jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus dans l'eau de B. L'air contenu en A ne tarde pas à être complètement expulsé, et de la sorte on est sûr d'avoir constamment du gaz parfaitement pur. Ce gaz sera sec si une portion suffisante de A est pleine de chaux potassée non humide; mais, pour plus de sûreté, il est toujours bon de placer sur le trajet du gaz un tube assez volumineux H renfermant des bâtons de potasse caustique fondue au rouge.

On aura donc, sans chauffer, un dégagement continu de gaz ammoniac pur et sec, dégagement qui ne s'effectuera qu'au fur et à mesure des besoins.

Les corps sur lesquels j'ai opéré ont tous été préparés avec le plus grand soin; je me suis surtout efforcé de les obtenir exempts d'eau, afin de ne pas troubler la marche générale du phénomène par une circonstance qui aurait pu la modifier singulièrement.

Lorsque je me suis seulement proposé de faire absorber le gaz ammoniac par un corps, j'ai employé un procédé très-simple. Je place le corps dans un tube étiré à ses deux extrémités, pouvant se fermer à l'aide de deux bouts de tube de caoutchouc munis d'obturateurs de verre. Il est pesé avec ses deux bouchons, d'abord vide, puis avec la matière soumise à l'expérience. La différence des poids donne celui du corps introduit. Le tube est ensuite disposé sur le passage d'un courant de gaz ammoniac parfaitement sec; de nouvelles pesées répétées à quelques

heures d'intervalle permettent alors de connaître le poids de l'ammoniaque absorbée.

Lorsque je cherche à déterminer non-seulement la quantité de gaz combinée, mais en outre la tension de décomposition du composé produit, je me sers d'un tube IL fermé à l'une de ses extrémités H, qui contient la matière sur laquelle on veut opérer : l'extrémité ouverte est munie d'un robinet de verre MN relié à IL à l'aide d'un bon caoutchouc. Les deux tubes et le caoutchouc sont toujours pesés ensemble; on peut donc à chaque instant peser la matière sans la laisser arriver au contact de l'air; de plus, je peux faire le vide dans l'appareil, puis y faire entrer du gaz ammoniac. Pour cela, j'emploie une machine pneumatique de Geissler, construite très-habilement par M. Alvergnyat et un peu modifiée d'après les indications de M. H. Sainte-Claire Deville. Cette machine permet, grâce à la perfection des robinets, de faire un vide presque parfait dans un petit espace, à condition toutefois qu'elle aura été desséchée avec soin. Il est facile de se faire une idée de cette machine par la *fig* 2. Elle se compose d'un tube de verre AB de 85 centimètres de longueur environ; de A part un long tube de caoutchouc terminé par un réservoir R rempli de mercure. La partie AB est surmontée d'une partie renflée BC munie d'un robinet de verre à trois voies D, dont la perfection constitue le principal mérite de l'appareil. En D viennent aboutir deux tubes : l'un, muni d'un robinet ordinaire L, est terminé par une petite cuve à mercure, il constitue l'orifice de sortie des gaz; l'autre, sur le trajet duquel se trouve un robinet à trois voies F, peut être mis en communication par FG ou FH, soit avec le tube IL, soit avec la source d'ammoniaque. Le vide est transmis de G en N par un tube de caoutchouc très-épais, capable de résister à la pression extérieure, et pouvant supporter à l'intérieur une pression de 3 atmosphères sans se déformer. On peut donc, à l'aide de cet appareil, faire le vide dans le tube IL, puis introduire du gaz ammoniac par KH; il suffira pour cela que le robinet F soit placé dans la position 2 ou 3, tandis que, pour faire le vide en IL, il occupe la position 1.

D'un autre côté, si les robinets sont ouverts convenablement, la pression de l'ammoniaque s'exerce sur le mercure contenu dans le tube AB; l'appareil fonctionne alors comme un manomètre à air libre, capable de mesurer des pressions comprises entre 0 et 2^{atm}, 5.

Je suppose qu'il s'agisse d'abord de déterminer le poids d'ammoniaque qu'un corps est capable d'absorber à une température donnée; je pèse le tube IL vide avec le robinet MN, puis, après y avoir introduit une certaine quantité de matière, je pèse de nouveau: l'augmentation de poids donne le poids du chlorure introduit; je fais le vide complètement dans l'appareil, puis je laisse arriver l'ammoniaque par le robinet F. Au bout de quelques heures de contact, je fais une nouvelle pesée: l'augmentation de poids représente la quantité de gaz qui a été absorbée. Je recommence ainsi plusieurs fois jusqu'à ce que le poids de l'appareil reste constant; j'ai donc de la sorte le poids du corps et celui de l'ammoniaque absorbée. Une nouvelle détermination à un instant donné indique la quantité de gaz qui reste après un certain nombre d'expulsions. On peut donc de la sorte connaître quand on veut la quantité de gaz qui reste dans le composé sur lequel on opère.

Les supports PP, disposés les uns au-dessus des autres, permettent d'élever plus ou moins le réservoir de mercure, de manière à maintenir le volume du gaz presque constant, alors même que la pression vient à changer. La seule mesure à prendre en dehors de l'appareil est celle de la pression atmosphérique, et la hauteur barométrique, augmentée ou diminuée de la différence de niveau dans le réservoir mobile et dans le tube ABC, donne la pression du gaz. Le long du tube ABC se trouve appliquée une règle divisée en centimètres et millimètres; une lunette mobile, munie d'un réticule, permet de viser successivement les deux niveaux du mercure et de mesurer les différences de hauteur sur l'échelle ST.

Si l'on veut recueillir ou expulser une certaine quantité de gaz, il suffit de placer le robinet D dans la position *c*, puis de soulever jusqu'en R le réservoir, d'ouvrir E: le gaz traverse alors le mercure pour se rendre soit dans l'atmosphère, soit dans une cloche remplie de mercure et disposée au-dessus de l'orifice O. La manœuvre est la même que pour faire le vide dans l'appareil; on abaisse ensuite le réservoir après avoir fermé E, et on ramène le robinet D à sa première position; une nouvelle quantité de gaz arrive en BC. Il est alors possible, en opérant comme précédemment, de chasser une seconde fois le gaz contenu dans cette partie de l'appareil. Si à chaque instant le tube IL ne fournit pas une nouvelle quantité de gaz, le vide ne tarde pas à se faire d'une manière complète dans l'appareil. S'il y a quelque part un en-

droit par lequel l'air extérieur peut rentrer, on en est averti bien vite, car le mercure baisse alors dans le tube AB graduellement jusqu'à ce que le niveau soit le même dans les deux branches; de plus, l'analyse du gaz expulsé montre qu'il est en grande partie formé d'un gaz insoluble dans l'eau qui n'est autre que l'air ordinaire (*).

Le robinet E n'est pas essentiel dans la machine; mais il est très-commode pour éviter la rentrée du mercure; si, par mégarde, ce qui ne manque jamais d'arriver de temps en temps, on avait placé le robinet D dans la position inverse de c (4), le mercure pourrait alors pénétrer très-vite dans toute la partie EFG de l'appareil.

Il me reste maintenant à faire comprendre la méthode d'expérimentation dont je me suis servi pour déterminer les tensions de dissociation. Le tube IL contenant le composé ammoniacal est placé dans l'eau ou dans l'huile; un bec de gaz de Bunsen permet, en réglant convenablement la flamme, de maintenir une température sensiblement constante pendant assez longtemps, ou bien d'élever cette même température à un moment donné. Lorsque le thermomètre continue à indiquer le même degré pendant un certain temps, il suffit de suivre la marche du mercure et de mesurer la différence des niveaux, lorsque la hauteur dans le tube ABC est devenue constante. Le liquide étant agité fréquemment, le thermomètre donne sa température, et par suite celle du composé; la machine de Geissler fonctionne comme manomètre et donne la pression. Cette manière d'expérimenter est certainement la meilleure; mais elle est en réalité très-pénible, par la raison qu'il est extrêmement difficile de maintenir une température constante à 1 degré près, même pendant une demi-heure; de plus, la tension met en pareil cas un temps variable, mais souvent assez long, à atteindre sa valeur maximum. On ne peut donc employer ce procédé que dans des cas restreints, par exemple si l'on opère à la température ambiante, ou bien à celle de l'ébullition de l'eau ou d'une dissolution saline saturée.

(*) Du reste on reconnaît de suite si les fuites ont lieu par les robinets ou par les points de jonction des caoutchoucs avec le reste de l'appareil. Lorsque les robinets sont en bon état, il est impossible de distinguer leur séparation du milieu de la masse de verre; on distingue seulement les conduits dont ils sont percés. Si l'appareil est convenablement disposé, il peut rester plusieurs jours sans que la colonne mercurielle baisse de plus d'un à deux millimètres; elle indique seulement les variations barométriques ou thermométriques.

Dans le plus grand nombre de cas, les déterminations ont été faites par une méthode qui n'offre pas le même degré d'exactitude, mais qui cependant ne comporte que des erreurs très-faibles. Pour la faire bien comprendre, je suppose que j'aie à faire une mesure dans le voisinage de 40 degrés; j'élève la température lentement, de telle sorte que la matière du tube s'échauffe à peu près comme le liquide. Lorsque le thermomètre marque 41 ou 42 degrés, je diminue le jet de flamme, de manière à permettre à la température de diminuer un peu. En même temps, j'agite constamment le liquide et j'observe la marche du mercure dans le tube BC. Son niveau continue à descendre pendant quelque temps, mais avec une lenteur de plus en plus grande; il reste alors quelque temps stationnaire, puis bientôt le gaz ammoniac étant en partie réabsorbé par le corps soumis à l'expérience, le mercure prend une marche ascendante. Il y a donc un maximum de pression facile à observer dans le plus grand nombre des cas. Je mesure cette pression maximum, et je prends pour température celle du thermomètre au moment où s'est produit ce maximum. En effet, la marche de la température du liquide étant d'abord ascendante, on comprend que le tube plongé au milieu de ce liquide s'échauffe moins vite que lui; lorsque ensuite la température du liquide s'abaisse, le tube continue encore à s'échauffer pendant quelque temps, puis les deux corps sont à la même température; enfin le liquide se refroidit le premier, le corps soumis à l'expérience lui cède alors de la chaleur, et immédiatement une partie du gaz dégagé est de nouveau absorbée: le maximum de pression se produit donc à l'instant où les deux températures, celle du liquide et celle du tube, sont les mêmes. Dans les expériences bien faites du reste, il suffit que la température du liquide se soit abaissée de 1 à 2 degrés au plus au-dessous de sa température maximum pour atteindre le maximum de pression; l'ammoniaque est alors réabsorbée très-rapidement, en sorte qu'il est très-facile de saisir le moment auquel la pression atteint cette valeur maximum. On voit également qu'il y a toujours un grand avantage à opérer avec une grande masse de liquide, de manière à n'avoir que des variations thermométriques très-lentes.

Afin de reconnaître l'influence des quantités d'ammoniaque contenues dans le composé, j'ai presque toujours chassé, après chaque lecture, tout le gaz contenu dans le tube AB, c'est-à-dire un volume qui,

dans les cas où la pression était forte, peut être évalué à 300 centimètres cubes environ. Comme, dans le plus grand nombre des cas, le poids total de l'ammoniaque ne surpassait pas 2 grammes, ou même était inférieur à ce nombre, je chassais donc à chaque fois une proportion notable du gaz absorbé. Par suite, quand les résultats indiquent que la pression est constante à la même température, cela ne tient nullement à ce que les quantités d'ammoniaque sont demeurées sensiblement les mêmes, c'est que telle est bien la loi du phénomène.

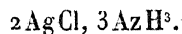
Il est encore un dernier point qu'il est bon d'examiner : quelle est la limite d'exactitude qu'il est permis d'espérer dans des mesures de ce genre ? La détermination des pressions se fait très-facilement à un millimètre près, mais, même en employant des thermomètres construits avec beaucoup de soin, on ne peut guère évaluer une température variable avec une approximation supérieure au demi-degré, surtout lorsque le corps sur lequel on opère est solide, pulvérulent, mauvais conducteur de la chaleur, et que le thermomètre est seulement dans la masse liquide au milieu de laquelle le corps est plongé. D'un autre côté, surtout lorsque les pressions deviennent fortes, une différence de 1 degré dans la température produit dans la pression un changement de plusieurs centimètres ; on peut donc, en pareil cas, regarder comme égales deux tensions qui sont les mêmes à un ou deux centimètres près. C'est au reste seulement dans des cas exceptionnels que j'ai obtenu des divergences aussi grandes ; le plus souvent, c'est à peine si l'on observe des divergences de quelques millimètres. De plus, l'étude que j'ai faite des tensions du gaz qu'abandonne le charbon ammoniacal, ou la solution de l'ammoniaque dans l'eau, montre que même, avec ce degré d'exactitude, il ne saurait y avoir le moindre doute sur la marche du phénomène.

Chlorure d'argent.

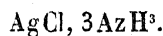
L'étude du chlorure d'argent ammoniacal offre un grand intérêt depuis que ce corps a été employé par Faraday pour la liquéfaction du gaz ammoniac ; les conditions nécessaires pour la réussite de cette expérience classique, et même les phénomènes accessoires qui accompagnent la liquéfaction ne sont décrits, en général, que d'une manière

très-vague, et souvent les divers auteurs sont loin d'être d'accord. J'ai dû, par suite, étudier l'action de l'ammoniaque sur ce corps avec un soin tout particulier; je suis ainsi arrivé à me rendre parfaitement compte des circonstances dans lesquelles il est bon de se placer pour répéter facilement l'expérience de Faraday, et en même temps j'ai pu expliquer les divergences que présentent à ce sujet les différents auteurs.

J'ai fait passer du gaz ammoniac sur du chlorure d'argent à la température ambiante, qui était de 25 degrés, pendant douze heures consécutives; et j'ai répété l'expérience le lendemain, afin de m'assurer que le chlorure était bien saturé d'ammoniaque, à la température à laquelle j'opérais. J'ai trouvé de la sorte que 6^{gr},990 de chlorure d'argent avaient absorbé 1^{gr},285 d'ammoniaque; ce qui correspond très-sensiblement à la formule



J'ai alors entouré de glace le tube à chlorure d'argent; après quatre heures de contact du gaz et du chlorure, dans ces conditions, la matière a été pesée de nouveau; l'ammoniaque absorbée pesait alors 2^{gr},560, c'est à-dire environ le double du poids primitif, ce qui correspond assez exactement à la formule



De nouvelles mesures, même à une température plus basse, ont donné les mêmes résultats.

Ainsi, selon toute apparence, l'ammoniaque forme, avec le chlorure d'argent, deux combinaisons: l'une prend naissance à 0 degré, l'autre aux environs de 25 degrés. L'étude du dégagement de l'ammoniaque contenue dans ces deux composés va nous donner de nouveaux renseignements sur les circonstances nécessaires à leur production.

En commençant par le chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac à 0 degré et en opérant comme je l'ai indiqué au début, j'ai obtenu dans diverses expériences la série des tensions suivantes:

Tensions du gaz ammoniac dégagé du composé $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$.

I.	II.	III.
0,0..... 293 ^{mm}	0,0..... 273 ^{mm}	29,0..... 1369 ^{mm}
17,0..... 618	10,6..... 505	34,9..... 1844
17,5... .. 655	16,6..... 598,5	48,5..... 2414
25,0..... 952	28,8..... 1355	31,0..... 1537
24,0..... 937	32,4..... 1596	47,0..... 3325
23,0..... 902	34,2..... 1713	51,5..... 4132
21,3..... 844		54,0..... 4641
21,0..... 801		57,0..... 4880*
21,0..... 801		

Les résultats indiqués dans la troisième série de nombres ont été obtenus en remplaçant le manomètre à air libre par un manomètre à air comprimé; de plus à la fin de l'expérience le gaz ammoniac était liquéfié dans l'appareil, le chlorure étant chauffé à 57 degrés; la pression de 4^m, 880, c'est-à-dire environ 6^{atm}, 5 est donc celle qui convient pour liquéfier le gaz à la température de 13°, 8, qui était celle de l'air ambiant au moment de l'expérience; il est très-possible qu'une température de 56 degrés eût suffi pour obtenir ce résultat, car la pression reste constante aussitôt qu'on est arrivé à la liquéfaction.

La marche générale du phénomène est indiquée par la série des nombres obtenus, ou bien par la forme de la courbe, qui permet de saisir d'un coup d'œil l'ensemble des résultats obtenus.

Mais en même temps il se présente une question plus générale qu'il importe d'examiner.

Si un même corps forme avec l'ammoniaque plusieurs composés, les tensions observées en opérant de la sorte sont d'abord celles du composé le plus riche; en expulsant continuellement du gaz, il arrive un moment où la quantité d'ammoniaque qui reste en combinaison avec le corps n'est plus que celle qui constitue le deuxième composé, celui dont la force élastique à une température donnée est la plus faible. La température restant alors constante, la machine à chaque fois expulsera une partie du gaz qui remplit le tube IL et le conduit MNG, sans qu'il se dégage rien du chlorure ammoniacal, tant que la pression ne sera

pas inférieure à la force élastique du gaz émis par le deuxième composé à cette température : les pressions iront alors en diminuant rapidement; quant à la loi de leur succession, elle dépend du rapport des volumes de TLMNG et du réservoir BC. Il n'y a donc nullement à tenir compte des déterminations faites pendant cette période : aussitôt que la pression du gaz ammoniac dans l'appareil est au-dessous de la tension du deuxième composé, le phénomène de la constance reparaît si la température est stationnaire; si la température augmente, on observe de nouveau la marche croissante des pressions. C'est ce qui se présente ici pour les deux composés que forme le chlorure d'argent en se combinant avec le gaz ammoniac; c'est encore ce que nous aurons souvent l'occasion d'observer pour les autres chlorures, tels que les chlorures de calcium, de zinc, etc., qui donnent plusieurs composés en s'unissant au gaz ammoniac.

Il est facile maintenant de voir pourquoi le composé $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ ne se forme pas quand le chlorure d'argent et l'ammoniaque sont en présence à la température de 25 degrés; en effet, à 21 degrés la tension du gaz dégagé de cette combinaison est déjà supérieure à la pression atmosphérique, et à 25 degrés cette tension est de 950 millimètres; il serait donc nécessaire pour que ce corps pût prendre naissance de soumettre l'ammoniaque à une pression supérieure à 950 millimètres. C'est ce qui arrive avec les appareils qui ont servi à liquéfier l'ammoniaque; même en été, le liquide ne tarde pas à disparaître, parce que la pression, à l'intérieur de l'appareil, est supérieure à la tension de l'ammoniaque à la température ambiante; en somme, les choses se passent exactement comme pour la vapeur d'eau, par exemple, qui, même à une température supérieure à 100 degrés, est ramenée à l'état liquide si l'on exerce sur elle une pression suffisante.

Les résultats de ces expériences sont d'accord avec les nombres donnés par Faraday, lequel nous a appris que le gaz ammoniac se liquéfie à zéro, sous une pression de $3^{\text{atm}}, 5$, le chlorure d'argent ammoniacal étant porté à une température de 40 degrés environ, et que la force élastique de ce liquide est de $6^{\text{atm}}, 5$ à 10 degrés.

Le second composé $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ peut s'obtenir de deux manières, soit comme je l'ai dit en faisant passer le gaz ammoniac sur le chlorure d'argent à une température légèrement supérieure à 20 degrés, soit

encore en faisant absorber ce gaz au-dessous de cette température, et en maintenant ensuite le composé obtenu $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ à une température comprise entre 20 et 30 degrés, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'ammoniaque sur la cuve à mercure.

L'étude des tensions de l'ammoniaque dégagée de ce deuxième composé, faite avec les mêmes précautions, a donné les résultats suivants :

Tensions de l'ammoniaque dégagée du composé $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$.

I.		II.	
68,0.....	748 ^{mm}	20,0.....	93 ^{mm}
69,0.....	771	31,0.....	125
70,0.....	814	47,0.....	268
69,0.....	786	58,5.....	528
68,0.....	757	64,0.....	682
70,2.....	834	71,5.....	946
70,5.....	846	77,5.....	1198
69,5.....	808	83,5.....	1593
68,0.....	750	85,2.....	1738
70,0.....	846	86,1.....	1813
68,0.....	746	88,5.....	2013
		103,0.....	4880*

La première série de nombres montre la constance de la tension du gaz ammoniac lorsque la température reste constante, bien qu'à chaque expérience j'aie expulsé de l'appareil 150 à 200 centimètres cubes d'ammoniaque à la pression atmosphérique. La seconde montre les variations de la pression lorsque la température vient à changer : les dernières mesures ont été faites à l'aide du manomètre à air comprimé ; à 103 degrés, la température ambiante étant de 13°, 8, le gaz s'est de nouveau liquéfié ; il est donc possible de répéter l'expérience de Faraday avec l'un ou l'autre des composés que l'ammoniaque forme avec le chlorure d'argent. Seulement, en examinant le chlorure d'argent après l'expérience, dans ce dernier cas, on voit qu'il a fondu, en même temps qu'il a perdu son ammoniaque ; ceci explique comment on a pu dire que dans la liquéfaction de l'ammoniaque le chlorure d'argent entre en fusion ; mais cela a lieu seulement lorsqu'on se sert du composé $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$. En outre la matière étant devenue très-compacte ne

réabsorbe plus l'ammoniaque que très-difficilement et d'une manière incomplète.

Ainsi, lorsqu'on veut faire facilement la liquéfaction du gaz ammoniac, on sature une certaine quantité de chlorure d'argent sec entre 0 et 10 degrés, on le place dans un tube en U, à parois assez épaisses. Il suffit alors de chauffer un peu au-dessus de 40 degrés la branche qui contient le chlorure ammoniacal pour que le gaz vienne se liquéfier dans la deuxième branche maintenue à 0 degré; si l'on plonge cette branche dans l'eau à 13 degrés, il est nécessaire alors de chauffer le tube à 57 degrés.

Le composé $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$, maintenu pendant deux heures environ à une température comprise entre 68 et 70 degrés, dégage toute son ammoniaque sur la cuve à mercure; il n'y a donc pas d'autre composé et, par suite, le corps $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ est bien celui qui entre en fusion à 103 degrés.

Il est facile de s'expliquer comment à l'air libre le chlorure d'argent ammoniacal perd tout le gaz qu'il avait absorbé, puisque ce gaz peut se répandre dans une atmosphère indéfinie d'un autre gaz, et que à 20 degrés sa tension est déjà de 93 millimètres; ce corps pour perdre son ammoniaque se trouve dans les mêmes conditions que de l'eau chauffée à 51 degrés et placée dans une atmosphère indéfinie d'air sec.

La méthode que nous venons d'appliquer donne lieu à une observation qui se comprend aisément: si l'on passe d'une pression à une autre en abaissant la température, les nombres obtenus sont en général un peu trop forts, parce que la masse poreuse ne se refroidit que très-lentement au centre, et la tension observée est toujours celle qui correspond aux points les plus chauds; inversement, si l'on a élevé la température, rien d'analogue n'est à craindre, à moins qu'il ne reste plus que très-peu du composé ammoniacal sur lequel on opère; il sera dans ce cas tout à fait nécessaire d'attendre très-longtemps pour que la chaleur pénètre jusqu'au centre.

Enfin l'examen des deux courbes qui représentent les tensions du gaz ammoniac dégagé nous montre que la première croît plus rapidement que la seconde avec la température; c'est là un fait général qui se reproduit dans la suite des expériences. Si nous considérons deux courbes qui correspondent à des composés dont la tension est de

760 millimètres à t et à t' degrés, si t est plus petit que t' , les tensions indiquées pour la première croissent plus rapidement avec la température que celles données par la seconde.

Iodure d'argent.

Le chlorure d'argent absorbe très-rapidement le gaz ammoniac, la matière s'échauffe d'une manière très-sensible, en même temps elle augmente de volume : avec l'iodure d'argent l'action est au contraire excessivement lente, on n'observe ni augmentation de volume, ni dégagement de chaleur. Ainsi 10^{gr},345 d'iodure d'argent se sont combinés avec 0^{gr},346 d'ammoniaque, ce qui correspond à 0,46 d'équivalent d'ammoniaque pour 1 équivalent d'iodure. La formule de ce composé peut donc se représenter par



Le chlorure d'argent n'offre rien d'analogue. Il est impossible d'attribuer cette action de l'ammoniaque à la présence de chlorure d'argent dans l'iodure, ce dernier corps ayant été préparé par l'action directe de l'acide iodhydrique sur l'azotate d'argent. Aussitôt que le gaz ammoniac arrive au contact de l'iodure d'argent, la couleur, légèrement jaunâtre de ce corps, passe au blanc; l'action est donc très-rapide à la surface, mais elle ne pénètre que très-lentement dans l'intérieur de la masse, et l'absorption n'est pas encore complète au bout de huit à dix heures de passage du gaz.

Malgré la faible proportion d'ammoniaque contenue dans ce composé, j'ai cependant déterminé quelques pressions, en expulsant à chaque fois le gaz contenu dans l'appareil. Les résultats obtenus et la forme de la courbe semblent indiquer que dans ce composé la marche du phénomène est du même genre que dans les autres.

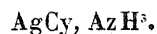
Série des tensions obtenues avec le composé $2\text{AgI}, \text{AzH}^3$.

20,0.....	29 ^{mm}
34,0.....	79
53,0.....	178
45,0.....	102
60,5.....	222
70,0.....	327
76,0.....	460
63,0.....	236

Cette série de tensions, quoique très-limitée, indique bien par la forme de la courbe que les tensions de dissociation de ce corps varient suivant la même loi générale que celle des autres composés.

Cyanure d'argent.

Au contact du gaz ammoniac, le cyanure d'argent s'échauffe d'une manière très-appreciable; l'absorption est rapide, et l'on observe une faible augmentation de volume : 3^{gr},580 ont absorbé 0^{gr},431 d'ammoniaque, ce que semble indiquer la formule



La quantité de gaz étant un peu faible, je me suis contenté de démontrer la constance de la pression lorsque la température reste invariable. Pour cela j'ai opéré à 100 degrés, et, à chaque mesure, j'ai expulsé tout le gaz contenu dans l'appareil.

Expériences sur le cyanure d'argent.

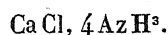
100°.....	548 ^{mm}
100	548
100	552
100	549
100	546

Les tensions ont alors commencé à décroître très-rapidement, et la détermination en poids a montré qu'il ne restait plus d'ammoniaque dans le cyanure d'argent.

Chlorure de calcium.

L'action de l'ammoniaque sur le chlorure de calcium est extrêmement importante à cause de l'emploi habituel du chlorure de calcium comme corps desséchant, et de la production du chlorure de calcium lors de la préparation de l'ammoniaque.

Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sur du chlorure de calcium sec, mais non fondu, le gaz est absorbé rapidement; la masse s'échauffe d'une manière très-notable, augmente considérablement de volume et se réduit en une poudre excessivement ténue; le volume apparent après l'absorption de l'ammoniaque est devenu environ quinze fois plus grand qu'il n'était avant l'expérience. Avec le chlorure de calcium fondu, l'action est très-lente; on n'observe aucun échauffement, la matière se réduit très-difficilement en poussière. Il n'y a néanmoins aucune différence essentielle avec le chlorure simplement desséché. La formule qui représente ce composé est



Si l'on vient à le chauffer, le gaz ammoniac se dégage.

Tensions de dissociation du composé $\text{CaCl}, 4\text{AzH}^3$.

I.	II.	III.
0,0..... 141 ^{mm}	16,4..... 321 ^{mm}	38,6..... 1055 ^{mm}
11,2..... 241	21,4..... 426	42,6..... 1301
14,4..... 285	25,8..... 541	10,4..... 231
16,0..... 320	33,3..... 821	53,5..... 1916
17,6..... 330	41,8..... 1254	11,5..... 261
20,4..... 390		42,0..... 1271
25,6..... 530		43,4..... 1344
30,6..... 697		
34,8..... 871		
39,0..... 1081		
43,5..... 1351		
46,2..... 1551		

L'accord entre ces trois séries d'expériences est très-satisfaisant; la

dernière présente cette particularité, qu'on a fait varier considérablement la température entre deux mesures consécutives; malgré cela, les résultats sont entièrement d'accord avec les précédents.

Afin de reconnaître ce qui peut arriver à la fin de l'expérience, j'ai néanmoins exécuté une nouvelle série de mesures accompagnées de déterminations fréquentes en poids, en enlevant une grande quantité de gaz à chaque fois pour savoir jusqu'à quel point la tension du gaz reste constante. C'est ainsi que j'ai obtenu la série IV.

Nouvelles tensions de dissociation du composé $\text{CaCl}_2, 4\text{AzH}_3$.

IV.

32,3.....	758 ^{mm}	36,0.....	896 ^{mm}
34,0.....	844	29,0.....	659
43,2.....	1345	32,5.....	755
42,0.....	1242	36,8.....	949
42,9.....	1329	42,1.....	1112
41,0.....	1222	51,0.....	1312
42,1.....	1246	47,0.....	1043
10,5.....	236	49,5.....	1125
25,8.....	527		

Les quatre dernières expériences sont complètement en désaccord avec les précédentes : elles indiquent, ou bien que l'appareil ne renferme plus d'ammoniaque, ou bien que l'on arrive à un nouveau composé, dont la tension est inférieure à celle du premier. Or, à ce moment, le poids de l'ammoniaque contenue dans ce composé est encore sensiblement la moitié de ce qu'il était primitivement; si nous continuons les mesures, en éliminant à chaque détermination une certaine quantité de gaz, nous trouvons la suite des tensions :

Tensions de dissociation du composé $\text{CaCl}_2, 2\text{AzH}_3$.

11,0.....	145 ^{mm}	37,0.....	591 ^{mm}
44,0.....	853	10,0.....	128
46,0.....	943	26,4.....	318
53,0.....	1218	34,0.....	451
43,5.....	840	41,0.....	363
40,6.....	701	173,0.....	360
37,0.....	595		

Ces trois dernières déterminations ne sont nullement d'accord avec les précédentes : elles indiquent des pressions beaucoup trop faibles ; à ce moment, le poids de l'appareil montre qu'il reste encore 1 équivalent d'ammoniaque pour 1 de chlorure ; il y a donc, selon toute apparence, un troisième composé $\text{CaCl}, \text{AzH}^3$.

Cette étude des composés ammoniacaux que donne le chlorure de calcium montre donc que ce corps se comporte comme le chlorure d'argent : il abandonne son ammoniaque à des températures variables suivant la nature du corps formé, la pression restant constante. Une vérification très-simple se présente naturellement : si ce que j'ai dit est exact, le chlorure de calcium pourrait être employé aussi bien que le chlorure d'argent pour la liquéfaction de l'ammoniaque. Pour faire cette expérience, j'ai fait passer pendant cinq heures, à une température inférieure à 30 degrés, du gaz ammoniac sur le chlorure de calcium ordinaire desséché ; j'ai introduit la matière dans un tube en U, et il m'a suffi de chauffer ce tube à 76 degrés pour observer le phénomène de la liquéfaction, la partie froide du tube étant maintenue dans l'eau à la température de 12 degrés environ.

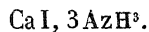
Il est un autre point dont l'examen offre quelque importance, c'est l'influence que peut avoir la présence d'un excès de chaux dans la production du gaz ammoniac. Suivant plusieurs auteurs, il se forme en pareil cas un oxychlorure de calcium qui n'absorbe plus l'ammoniaque. Afin de m'assurer de l'influence que peut avoir un excès de chaux, j'ai placé dans deux tubes identiques la même quantité de chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé avec soin ; dans l'un de ces tubes, j'ai ajouté un poids de chaux vive exactement suffisant pour décomposer tout le chlorhydrate ; j'ai mis dans l'autre une quantité de chaux double : les deux tubes placés ensemble dans le même bain d'huile se sont comportés identiquement de la même manière. Dans les deux cas, le dégagement d'ammoniaque à travers le mercure, c'est-à-dire à la pression ordinaire, commence vers 120 degrés ; mais il est très-abondant à 150 degrés. Si l'on élève la température jusqu'à 200 ou 210 degrés, le dégagement s'arrête lorsqu'il ne reste plus de chlorhydrate d'ammoniaque. Pendant que l'un des tubes donne 75 bulles de gaz, l'autre en a fourni 76 ; il n'y a donc aucun avantage, sous le rapport de l'ammoniaque dégagée, à mettre dans l'appareil un grand excès de

chaux. Du reste, si le chlorure de calcium produit absorbe de l'ammoniaque, il l'abandonne au-dessous de 300 degrés, température bien inférieure à celle qu'on emploie pour la production de l'ammoniaque.

Un mélange de chlorure de calcium et de chaux vive, à équivalents égaux, fondus ensemble, donne un corps qu'on appelle l'*oxychlorure de calcium*; ce corps très-compacte n'absorbe pas l'ammoniaque, il est vrai; mais c'est là un fait général : tous les corps compacts qui ne peuvent que difficilement tomber en poussière ne se combinent que très-lentement avec le gaz ammoniac. Il en est ainsi pour le chlorure de calcium fondu : des morceaux un peu volumineux de ce corps ne sont pas entièrement pénétrés par le gaz ammoniac, même après douze heures de contact. Le protochlorure d'étain sec fondu, qui cependant s'unit au gaz ammoniac, reste inaltéré, excepté à la surface, lorsqu'on fait passer sur lui un courant de gaz ammoniac pendant un temps indéfini. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce qu'un corps très-compacte, comme l'*oxychlorure de calcium* fondu, n'absorbe pas l'ammoniaque; mais il faudrait au moins montrer que ce composé se forme dans la préparation de l'ammoniaque, et l'échauffement énorme qui se produit lorsqu'on traite par l'eau le résidu obtenu dans cette réaction, même alors que la quantité de chaux était simplement double de celle qui eût été strictement nécessaire, suffirait pour faire admettre l'opinion contraire.

Iodure de calcium.

L'iodure de calcium fondu absorbe rapidement le gaz ammoniac, en produisant un abondant dégagement de chaleur; en même temps, il tombe en poudre comme un corps qui se délite, et son volume devient dix à quinze fois plus considérable. 4^{gr}, 830 d'iodure se sont combinés avec 1,594 d'ammoniaque, ce qui indique pour la formule du composé résultant



La production de ce corps étant accompagnée d'un vif dégagement de chaleur, on comprend qu'il sera nécessaire d'élever considérablement la température pour expulser l'ammoniaque; c'est, en effet, ce qui résulte de l'examen du tableau suivant dans lequel sont inscrites les tensions de dissociation de ce composé à diverses températures :

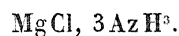
Tensions de dissociation du composé $\text{CaI}, 3\text{AzH}^3$.

126,0.....	174 ^{mm}	179,0.....	1390 ^{mm}	108,0.....	104 ^{mm}
153,5.....	584	185,5.....	1706	131,0.....	214
172,5.....	1125	154,0.....	612	125,0.....	180
183,0.....	1542	172,0.....	1054	115,0.....	138
111,0.....	122	175,5.....	1286	140,5.....	366
164,0.....	836	154,0.....	607	172,0.....	1034
173,0.....	1131	170,0.....	997		

Indépendamment de ce composé, il en existe au moins un second; mais ce dernier cède son ammoniac à une température telle, qu'il serait difficile de compter sur les mesures obtenues; je réserverai, par suite, la détermination des tensions de ce corps pour un travail ultérieur.

Chlorure de magnésium.

Le chlorure de magnésium anhydre fondu absorbe rapidement le gaz ammoniac; en même temps la masse s'échauffe énormément, le chlorure tombe en poudre et acquiert un volume qui est de quinze à vingt fois plus grand que le volume primitif du chlorure. Il se forme, en pareil cas, un composé ayant pour composition



L'étude des tensions de dissociation de ce corps présente de très-grandes difficultés; le maximum ne se produisant jamais que très-lentement, il est nécessaire de maintenir très-longtemps la température constante pour arriver à des résultats comparables. Aussi ce n'est qu'avec beaucoup de peine que j'ai pu établir la série des tensions suivantes, et même il est facile de voir entre elles des différences notables, dont rend bien compte au reste la difficulté des observations :

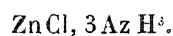
Tensions de dissociation du composé $\text{MgCl}, 3\text{AzH}^3$.

135,0.....	635 ^{mm}	140,0.....	719 ^{mm}	151,0.....	1070 ^{mm}
131,0.....	520	152,0.....	1199	149,0.....	915
137,2.....	656	157,0.....	1411	150,0.....	1020
160,5.....	1546	137,0.....	710	146,0.....	888
117,0.....	207	122,0.....	319	150,0.....	1100
135,0.....	662	133,0.....	542		

Malgré les divergences que présentent ces résultats, on voit, cependant, que l'ensemble de la courbe est du même genre que pour les composés précédents; seulement on comprend, par ce fait même, combien il est difficile de faire des mesures exactes dans des conditions analogues.

Chlorure de zinc.

Comme le chlorure de calcium, le chlorure de zinc forme plusieurs composés avec l'ammoniaque. Si l'on fait passer sur du chlorure de zinc anhydre un courant d'ammoniaque, il se produit un abondant dégagement de chaleur. En même temps, la matière se délite; son volume, après l'expérience, est devenu presque vingt fois plus grand que le volume primitif. On obtient ainsi un composé



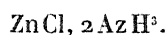
Les tensions du gaz ammoniac dégagé de cette combinaison sont données par la série des mesures suivantes :

Tensions de dissociation du composé $\text{ZnCl}, 3\text{Az H}^3$.

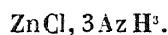
45,0.....	399 ^{mm}	78,5.....	1722 ^{mm}	49,0.....	462 ^{mm}
52,5.....	563	17,6.....	86	55,0.....	626
57,0.....	720	26,0.....	129	59,0.....	762
61,5.....	846	68,0.....	1108	17,6.....	86
69,0.....	1164	16,4.....	82	36,8.....	271
74,0.....	1453	20,2.....	103	56,0.....	673
17,8.....	84	27,2.....	142	65,0.....	978
53,5.....	567	37,4.....	256	54,0.....	603
71,0.....	1187	16,8.....	82	67,0.....	1063
44,0.....	343	31,6.....	183	76,0.....	1578
56,0.....	656	60,8.....	828	69,0.....	1155
77,5.....	1672	68,5.....	1153	70,5.....	1218
64,2.....	947	67,0.....	1041	66,5.....	1014
67,0.....	1041				

Après une série d'expulsions faites à chaque mesure, la tension com-

mence à diminuer très-vite, et on ne tarde pas, en chassant de nouveau du gaz ammoniac, à retrouver une nouvelle série de tensions, constantes si la température est elle-même constante, variables du reste avec la température; ces nouvelles tensions correspondent à une nouvelle formule



Ainsi 1^{er}, 451 de chlorure de zinc, chauffés entre 60 et 80 degrés, ont conservé, à la pression ordinaire, 707 d'ammoniaque. Les tensions obtenues dans ce deuxième cas ne diffèrent, du reste, pas énormément de celles obtenues dans le premier, tout en restant toujours très-notablement plus faibles à la même température que pour le composé



Tensions de dissociation du composé $\text{ZnCl}, 2\text{Az H}^3$.

62,0.....	225 ^{mm}	85.....	635 ^{mm}	79,0.....	489 ^{mm}
77,5.....	403	90.....	771	85,0.....	633
31,0.....	57	95.....	930	100,0.....	1095
46,0.....	107	100.....	1086	109,0.....	1555
61,5.....	222	50.....	119	112,5. ...	1750
72,0.....	354	58.....	175	84,0.....	593
76,0.....	433	68.....	291	100,2.....	1105
82,0.....	556				

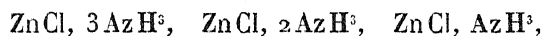
En continuant à expulser du gaz à 100 degrés, la pression continue à rester pendant quelque temps la même, c'est-à-dire 1100 millimètres environ; puis elle diminue brusquement et devient successivement 800, 600, 400, ..., 100, etc. Il reste cependant encore dans le composé une certaine quantité d'ammoniaque; la balance indique qu'un équivalent de chlorure de zinc retient alors un équivalent de gaz ammoniac. Je n'ai fait qu'un assez petit nombre de déterminations sur ce corps, vu la température élevée à laquelle il se décompose. J'indiquerai cependant les résultats, afin de faire voir quelles sont les différences de température qui correspondent à la même tension dans des composés de formule différente.

Tensions de dissociation du composé $\text{ZnCl}, \text{AzH}^3$.

222°	96 ^{mm}	225°	131 ^{mm}
237	238	253	572
278	845	297	1021

Le nouveau composé fond à 255 degrés; le phénomène de la sursaturation vient alors compliquer les résultats. Il est nécessaire, avant d'obtenir une pression constante, d'agiter le liquide un grand nombre de fois; et même, comme toujours en pareil cas, il est difficile d'être certain du résultat.

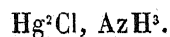
Ainsi le chlorure de zinc forme, avec l'ammoniaque, trois composés, qui peuvent se représenter par les formules



et les tensions de dissociation de ces divers composés sont constantes à la même température, mais croissent avec les températures d'une manière assez régulière.

Protochlorure de mercure.

Le protochlorure de mercure absorbe assez rapidement le gaz ammoniac; en même temps il devient noir, très-probablement par suite de la présence d'une trace d'humidité, et de la mise en liberté d'un peu de mercure très-divisé : 14^{gr},400 de protochlorure ont absorbé 1^{gr},068 d'ammoniaque, ce qui correspond à la formule



Le calomel ne forme avec l'ammoniaque qu'un seul composé; les tensions de dissociation observées pour ce composé suivent du reste une marche très-régulière :

Tensions de dissociation du composé Hg^2Cl , AzH^3 .

163,0.....	291 ^{mm}	181.....	599 ^{mm}	173,0.....	430 ^{mm}
179,0.....	547	165.....	312	179,8.....	567
167,0.....	352	185.....	662	183,0.....	613
183,5.....	614	185.....	674	189,0.....	751
185,5.....	692	186.....	711	188,0.....	728
185,3.....	692	194.....	914	201,0.....	1055

A ce moment l'absence du gaz se fait sentir immédiatement, et une nouvelle détermination en poids montre qu'il ne reste plus de gaz ammoniac dans l'appareil. Le tableau des tensions et la forme de la courbe qui correspond à ce composé montrent très-nettement la marche générale du phénomène que je me suis proposé d'étudier.

Expériences sur le charbon.

Il semble évident, au premier abord, que le charbon, qui absorbe tous les gaz avec facilité, ne peut pas former avec eux de combinaisons définies; par suite, on est porté à penser que le phénomène ne sera plus régi par les mêmes lois; l'étude du dégagement du gaz ammoniac condensé par le charbon pourra donc offrir des particularités curieuses, en montrant la marche du dégagement des gaz alors qu'il n'y a pas combinaison, mais seulement condensation.

Pour faire l'expérience dans les meilleures conditions possibles, j'ai pris un morceau de charbon de bois que j'ai calciné dans un creuset fermé, rempli de charbon grossièrement concassé; ce charbon, encore chaud, a été introduit dans un tube fermé à l'une de ses extrémités. Afin d'enlever tous les gaz qu'il pouvait encore contenir, j'ai fait le vide dans le tube, tout en chauffant le charbon à la lampe à alcool; ainsi débarrassés autant que possible des gaz étrangers, les morceaux soumis à l'expérience pesaient 7^{gr},410; le contact du gaz ammoniac a produit un dégagement de chaleur très-sensible; le poids du gaz absorbé a été de 763 milligrammes.

J'ai alors fait le vide de nouveau et chassé le gaz ammoniac en ayant

soin d'opérer, autant que possible, à la même température dans les diverses séries d'expériences; de plus, entre deux mesures consécutives, j'ai toujours chassé tout le gaz contenu dans l'appareil.

Série des tensions du gaz ammoniac dégagé du charbon.

0,0.....	196 ^{mm}	0,0.....	123 ^{mm}	0,0.....	272 ^{mm}
0,0.....	180	0,0.....	116	0,0.....	214
0,0.....	165	0,0.....	110	0,0.....	171
0,0.....	155	0,0.....	104	0,0.....	141
0,0.....	142	0,0.....	98	0,0.....	118
0,0.....	137	0,0.....	94	0,0.....	104
0,0.....	131	0,0.....	91	0,0.....	89
0,0.....	125	0,0.....	88	0,0.....	71
19,0.....	226	54,0.....	296	0,0.....	61
19,0.....	205	54,0.....	259	192,0.....	502
19,0.....	188	55,0.....	239	197,0.....	284
19,0.....	174	54,5.....	212	190,0.....	177
19,0.....	164	54,0.....	186	196,0.....	124
19,0.....	154	54,0.....	166	204,0.....	107
19,0.....	144	54,0.....	156	199,0.....	84
19,0.....	138	100,0.....	358	194,0.....	67
19,0.....	131				

Après avoir chassé de la sorte le gaz ammoniac à l'aide du vide et d'une température de 200 degrés environ, j'ai constaté que le charbon retenait encore 130 milligrammes de gaz qui ne s'est dégagé qu'à une température voisine du rouge, en chauffant le tube à la lampe à alcool; et même alors l'eau mise en contact avec ce charbon est devenue alcaline par suite de la présence d'une certaine quantité d'ammoniaque qui était restée unie au charbon.

Il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau précédent pour voir que les tensions varient d'une manière continue à la même température, tout en augmentant du reste avec la température. L'étude de la dissociation permet donc d'établir une différence entre les phénomènes de combinaison véritable, et ceux qui sont analogues à ce que nous appelons *la dissolution*.

Solution aqueuse du gaz ammoniac.

J'ai voulu voir en même temps comment se comporte l'ammoniaque ordinaire étudiée d'une manière analogue : d'après les résultats que j'ai obtenus, l'ammoniaque à la température ordinaire se comporte comme une dissolution de gaz et non comme une combinaison définie.

Série des tensions du gaz ammoniac provenant de sa solution aqueuse.

21,5.....	636 ^{mm}	22,5.....	360 ^{mm}	47,0.....	532 ^{mm}
21,5.....	524	38,5.....	647	48,0.....	514
21,5.....	510	38,0.....	597	48,0.....	502
21,5.....	500	39,0.....	587	47,8.....	485
21,5.....	490	39,0.....	581	48,0.....	472
21,5.....	481	40,5.....	587	48,5.....	465
21,5.....	474	40,0.....	562	48,5.....	453
21,5.....	466	40,0.....	547	72,0.....	991
21,5.....	460	40,0.....	515	71,5.....	883
22,5.....	438	41,2.....	522	71,2.....	809
22,5.....	423	41,5.....	504	100,0.....	1764
22,5.....	406	43,5.....	532	100,0.....	1478
22,5.....	398	45,5.....	545	100,0.....	1248
22,5.....	383	47,0.....	562	100,0.....	1009
22,5.....	373				

La suite des expériences a été interrompue, bien qu'il restât encore une certaine quantité d'ammoniaque à expulser, parce que le liquide a été projeté dans l'appareil par suite du dégagement du gaz.

Il est bon de faire remarquer encore que le dégagement du gaz ne se fait que très-difficilement; à chaque fois il est nécessaire d'imprimer au tube un grand nombre de secousses pour éviter le phénomène de la sursaturation, et faire ainsi des déterminations exactes.

Quoi qu'il en soit, l'ensemble de ces mesures fait voir que les tensions à la même température varient avec la quantité d'ammoniaque que renferme la dissolution, et la comparaison des deux dernières séries d'expériences avec celles effectuées précédemment fait mieux

ressortir ce qu'il y a d'important dans les phénomènes de dissociation que j'ai étudiés.

Comme résultat de ces expériences je crois encore devoir signaler un grave inconvénient que présentent les machines dans lesquelles on emploie comme force motrice le gaz ammoniac dégagé de sa dissolution dans l'eau : la composition de la dissolution étant variable, il en résulte que la pression obtenue n'est pas la même à la même température, ce qui ne permet pas de régler le feu d'une manière uniforme.

CONCLUSIONS.

Il résulte de ce travail que les lois de la dissociation s'appliquent parfaitement aux composés que donne l'ammoniaque en s'unissant à certains chlorures; dans tous les cas la tension du gaz dégagé de la combinaison à une même température est constante, de plus elle croît régulièrement avec la température. Le meilleur moyen de se rendre compte du phénomène, c'est de l'assimiler, comme l'a fait dès le début de ses recherches M. H. Sainte-Claire Deville, à la production des vapeurs saturées dans le vide : *La décomposition des corps gazeux s'effectue comme la production des vapeurs au-dessus d'un liquide. Si l'on compare l'ébullition à la décomposition totale, la tension des vapeurs au-dessous du point d'ébullition sera équivalente à la tension de dissociation, ou décomposition partielle* (1).

Dans le cas particulier des composés solides, l'un des éléments pouvant prendre l'état gazeux, la décomposition totale correspond encore au phénomène de l'ébullition des liquides. Elle se produit comme elle chaque fois que la pression du gaz dégagé est ou peut rester inférieure à la force élastique maximum des gaz émis à la température que possède le composé. Il n'y a donc en quelque sorte pas de température à laquelle ces composés existent ou cessent d'exister, comme on peut dire pour les liquides qu'il n'y a pas de température précise à laquelle ils se réduisent en vapeur, la pression modifiant ou renversant com-

(*) *Leçons sur la Dissociation professées devant la Société chimique, année 1864, p. 51.*

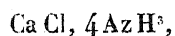
plètement les phénomènes qui se produisent à une température déterminée. Ainsi à 0 degré le chlorure d'argent ammoniacal $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ se décompose entièrement si la pression exercée par le gaz ammoniac reste moindre que 300 millimètres; à 20 degrés il suffit pour la destruction de ce composé que la pression soit inférieure à 800 millimètres; mais à 54 degrés il faut, pour que ce corps existe, que le gaz exerce à sa surface une pression de 4640 millimètres. C'est pour cette raison que chaque fois qu'il s'agit de chasser une certaine quantité d'ammoniaque pour passer d'un composé donné à un autre, j'ai soin d'opérer sur la cuve à mercure : je puis de la sorte opérer constamment à la pression atmosphérique, ou du moins à une pression peu supérieure.

La combinaison correspond à la condensation des vapeurs, et elle est comme cette dernière accompagnée d'un dégagement de chaleur. Pour que la combinaison se produise, il faut que la pression du gaz soit supérieure à la tension de décomposition du composé, de même que la condensation n'a lieu à une température donnée que si la pression exercée sur la vapeur est supérieure à la force élastique maximum qu'elle possède à cette même température. C'est ainsi que pour former à 25 degrés le corps $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$, qui possède à 20 degrés une tension d'une atmosphère, il est nécessaire de comprimer le gaz ammoniac en contact avec le chlorure d'argent. Si l'on abaisse la température, on produit la combinaison exactement comme, pour une vapeur, on détermine de la sorte la condensation; ainsi dans le cas du chlorure d'argent le composé $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ se forme déjà à 18 degrés, le gaz ammoniac étant soumis seulement à la pression ordinaire.

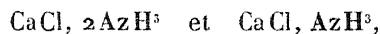
Il y a encore une autre considération qui montre combien est légitime cette assimilation. Si nous prenons les courbes qui représentent la série des tensions du gaz ammoniac provenant des divers composés, et si nous comparons ces courbes à celles que donnent les tensions de vapeur des liquides, comme l'eau et l'alcool par exemple, nous voyons que la forme est la même; ces lignes transportées parallèlement à elles-mêmes se superposent dans une grande étendue. Il est bon cependant de remarquer une loi générale : s'il s'agit de composés dans lesquels entre le même corps gazeux (c'est le cas actuel), la tension à partir de la même pression, 760 millimètres par exemple, croît

d'autant plus vite que cette pression se produit à une température plus basse, de telle sorte que la force élastique augmente plus rapidement avec la température pour celui des deux corps qui possède la tension 760 millimètres à une température plus basse. Du reste, cette différence est assez faible pour que, dans des limites même assez étendues, la loi de Dalton s'applique sensiblement aux phénomènes de dissociation dans les mêmes limites que pour la production des vapeurs.

Enfin, de même que la fixité du point d'ébullition d'un liquide à une pression donnée caractérise en général un composé, de même la constance de la tension de dissociation d'un corps indique d'une manière certaine l'existence d'un composé déterminé. Ce n'est pas une condition nécessaire pour que le composé qu'on étudie soit un corps nettement défini; car, toutes les fois que le dégagement ne pourra pas être suivi du phénomène inverse, on ne doit rien attendre d'analogue; mais on est évidemment en droit d'admettre l'existence d'un véritable composé chaque fois qu'on observe des tensions constantes à la même température, alors même que la quantité de gaz contenue dans le corps soumis à l'expérience a changé d'une manière considérable. C'est ainsi, par exemple, qu'en partant du composé



qui n'avait pas encore été défini, j'ai retrouvé les deux composés connus



dont les tensions de dissociation sont inférieures à celles du premier composé. Il en est de même pour les combinaisons que forme le chlorure de zinc avec le gaz ammoniac.

On peut également, dans un grand nombre de circonstances, établir, grâce à l'étude de la dissociation, une différence entre les phénomènes de dissolution et ceux de combinaison. Dans ce dernier cas, excepté lorsque le composé détruit ne peut plus se reformer dans les conditions de l'expérience, la tension reste constante à la même température, pourvu qu'il reste assez de gaz pour remplir l'espace à la pression donnée. Dans les phénomènes de dissolution, la tension décroît conti-

nuellement à mesure que la quantité de gaz diminue, comme l'indiquait du reste la loi de solubilité des gaz. C'est ce qui résulte nettement des expériences que j'ai faites sur les tensions du gaz ammoniac dégagé soit de sa dissolution dans l'eau, soit du charbon qui a séjourné un certain temps au contact de ce gaz.

Qu'il me soit permis, en terminant, d'adresser des remerciements sincères à M. H. Sainte-Claire Deville et à M. Debray : leurs conseils et leurs exemples m'ont constamment guidé dans le cours de ce travail, et, s'il offre quelque intérêt, c'est à leur habile direction qu'il faut en attribuer le principal mérite.

