ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

ALFRED DITTE

Recherches sur la volatilisation apparente du sélénium et du tellure et sur la dissociation de leurs combinaisons hydrogénées

Annales scientifiques de l'É.N.S. 2^e série, tome 1 (1872), p. 293-321

<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1872_2_1__293_0>

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1872, 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

VOLATILISATION APPARENTE DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE

ET SUR LA

DISSOCIATION DE LEURS COMBINAISONS HYDROGÉNÉES,

PAR M. ALFRED DITTE,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

Lorsqu'on chauffe au-dessus de 300 degrés l'une des extrémités d'un tube de verre renfermant du sélénium et de l'hydrogène, on voit, au bout d'un temps variable avec les conditions de l'expérience, apparaître, en dehors de la partie chauffée, des aiguilles de sélénium entrelacées de manière à former un réseau qui peut embrasser toute une section du tube; elles se déposent en un point où la température est de très-peu inférieure à la fusion du sélénium (vers 250 degrés), et s'accroissent en nombre et en étendue quand on prolonge l'expérience. Le tellure donne lieu à des phénomènes analogues. La présence de l'hydrogène est, du reste, indispensable; un autre gaz ne produirait rien de pareil, comme on le verra plus tard.

Pour me rendre compte de ces phénomènes, j'ai étudié la combinaison directe du sélénium et du tellure chauffés avec l'hydrogène, et la décomposition des acides sélénhydrique et tellurhydrique sous l'influence de la chaleur.

SÉLÉNIUM.

I. — *Formation de l'acide sélénhydrique sous l'influence de la chaleur.*

L'acide sélénhydrique peut s'obtenir en combinant directement l'hydrogène avec la vapeur de sélénium. Il résulte en effet des expériences de M. P. Hautefeuille que « le soufre et le sélénium, chauffés avec de l'hydrogène dans des tubes scellés à 440 degrés, donnent des acides sulfhydrique et sélénhydrique » (*Comptes rendus*, t. LXIV, p. 610, Note). J'ai cherché comment varie la quantité d'acide sélénhydrique produit quand on modifie la température. Des tubes scellés contenant l'hydrogène et le sélénium sont maintenus pendant un certain temps à une température fixe, et sont ensuite refroidis brusquement; l'acide sélénhydrique produit passe ainsi, en un temps très-court, de la température du bain à celle de l'air ambiant, et l'on peut admettre, sans erreur sensible, que la quantité de ce gaz qui reste dans le tube après le refroidissement complet est bien égale à celle qui s'y trouvait à la température de l'expérience. Le tube froid est ouvert sur la cuve à mercure, le gaz est recueilli sous une cloche graduée, ce qui en fait connaître le volume; on le traite par une solution très-concentrée de potasse qui absorbe presque instantanément l'acide sélénhydrique; il ne reste plus qu'à mesurer l'hydrogène restant, en ayant soin de noter la température et la pression, et l'on a tous les éléments nécessaires pour apprécier la composition en centièmes du mélange gazeux que renfermait le tube, c'est-à-dire la quantité d'acide sélénhydrique obtenu. Si l'on dose dans la liqueur alcaline le sélénium qu'elle renferme, on arrive aux mêmes résultats que par la mesure directe du gaz absorbé. (*voir* la Note A.)

En suivant la formation de l'acide sélénhydrique depuis 200 degrés environ jusqu'aux températures les plus hautes que le verre peu fusible puisse supporter (700 degrés environ), on arrive aux résultats qui suivent :

1° A une température déterminée, on n'obtient pas immédiatement la quantité maximum possible d'acide sélénhydrique. Quelle que soit cette température, on constate que la proportion de cet acide formée dans le tube va tout d'abord en augmentant; mais, au bout d'un nombre d'heures d'autant plus considérable que le tube est moins fortement chauffé, elle cesse de s'accroître, et l'on a la quantité maximum d'acide sélénhydrique qui peut prendre naissance dans les conditions de l'expérience, qu'il est alors inutile de prolonger plus longtemps (*voir* la Note B).

Température.	Durée de l'expérience.	HSe formé pour 100.
350°	10h	31,4
»	24	33,3
»	45	36,2
»	74	37,0
440	15	45,4
»	69	51,3
»	165	51,7
580	2	46,7
»	42	47,3

2° La quantité maximum d'acide sélénhydrique que l'on peut obtenir à une température donnée varie avec cette température :

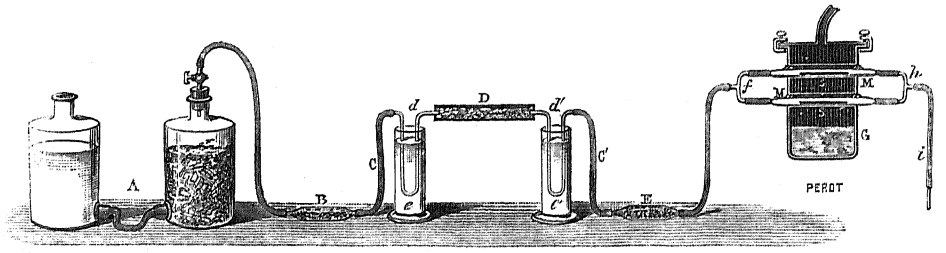
Température.	Durée de l'expérience.	HSe formé.
203°	168h	0,0
250	194	6,8
275	170	12,0
305	169	22,4
325	140	28,8
350	74	37,8
440	69	51,7
vers 500	16	60,7
520	22	63,9
590	42	47,3
640	4	43,1

On voit ainsi que la quantité maximum d'acide sélénhydrique formé est fonction de la température; elle va en augmentant depuis le point de fusion du sélénium jusqu'à 520 degrés environ, puis diminue quand on chauffe au delà. Cette diminution se rattache, comme nous le ver-

rons plus loin, à la propriété que possède ce gaz de se décomposer à température élevée.

3° Lorsque, au lieu de plonger tout le tube dans le bain à température constante, on n'y chauffe que la portion qui renferme le sélénium, on produit de l'acide sélénhydrique, qui, au bout d'un certain temps, cesse encore d'augmenter, et la quantité maximum que l'on obtient est la même que si le tube avait été chauffé tout entier. Seulement, tandis que dans ce dernier cas on retrouve au fond du tube, ou disséminé en gouttelettes sur ses parois, le sélénium en excès, dans le premier au contraire on voit bientôt apparaître en dehors de la partie chauffée un anneau d'aiguilles brillantes de sélénium que nous étudierons plus loin. En disposant l'appareil de manière à faciliter le mouvement gazeux à son intérieur, on trouve que la composition du gaz est la même dans les différentes parties du tube; seulement on n'obtient la quantité d'acide sélénhydrique à la température considérée qu'au bout d'un temps qui varie avec les dimensions de l'appareil.

Fig. 1.



A appareil pour la préparation continue de l'hydrogène; B tube de verre contenant des fragments de potasse fondue; il est relié par un caoutchouc C à un tube fin de cuivre *d* qui conduit l'hydrogène dans un tube de cuivre D, plein de tournure de cuivre et maintenu au rouge sombre avec une grille à gaz. Par les tubes *d'* et C', le gaz hydrogène arrive dans un troisième tube E, plein d'acide phosphorique vitreux, d'où il sort pur et sec pour se rendre par un tube en T, *f*, dans les tubes MM, renfermant le sélénium S, et placés dans la bouteille à soufre G. Le mélange d'hydrogène et d'acide sélénhydrique sort par les tubes *hi*. Les éprouvettes *ee'*, remplies d'eau, empêchent les tubes *dd'* soudés à D de s'échauffer.

La formation de l'acide sélénhydrique dans les circonstances qui précèdent fournit un moyen très-commode de préparer ce gaz, même en quantités considérables, lorsque l'hydrogène auquel il reste mélangé est sans inconvénients pour son emploi ultérieur. On peut disposer l'appareil de la manière suivante : un ou plusieurs tubes de

verre MM (*fig.* 1) contenant du sélénium sont placés horizontalement dans un bain à température constante, dans la vapeur de soufre, par exemple à 440 degrés. On y fait passer un courant d'hydrogène parfaitement purifié par la méthode de M. H. Sainte-Claire Deville, de manière à les purger d'air, puis on porte le soufre à l'ébullition; il suffit alors de maintenir cette température et de faire passer lentement dans les tubes de verre le courant d'hydrogène : le gaz que l'on recueille est un mélange d'hydrogène et d'acide sélénhydrique (contenant jusqu'à 45 et 50 pour 100 de ce dernier gaz quand on opère à 440 degrés), que l'on peut produire d'une manière continue aussi longtemps que les tubes M contiennent du sélénium. On pourrait remplacer la vapeur de soufre (440 degrés) par celle de mercure (360 degrés), ou chauffer directement les tubes M avec des charbons. L'avantage du bain à température fixe est de n'exiger aucune surveillance, et la production de l'acide sélénhydrique s'effectue dans l'appareil avec une grande régularité.

II. — *Décomposition de l'acide sélénhydrique sous l'influence de la chaleur.*

1° Si, prenant deux tubes chauffés dans les mêmes circonstances et arrivés à ce point que la quantité d'acide sélénhydrique n'augmente plus à leur intérieur, on refroidit l'un brusquement, comme dans les expériences qui précèdent, tandis qu'on laisse l'autre revenir peu à peu à la température ordinaire (de 15 à 20 degrés), en passant lentement par tous les degrés intermédiaires, on constate que celui-ci contient moins d'acide sélénhydrique que le premier, et d'autant moins que le refroidissement a été plus lent : les deux tubes refroidis brusquement auraient contenu la même quantité de ce gaz. Il y a donc, lors du refroidissement progressif, décomposition d'une partie de l'acide sélénhydrique formé : c'est un phénomène de dissociation par abaissement de température (*voir* la Note C).

Température.	HSe contenu dans le tube, refroidi brusquement.	HSe contenu dans le tube, refroidi lentement.	Durée du refroidissement lent.
350°	36,3	33,0	2h
550	48,1	38,5	3
600	45,3	35,4	4
440	51,0	37,5	4
650	43,2	33,5	5
550	48,8	34,7	5

Pour étudier méthodiquement l'influence de l'abaissement de la température sur la quantité de gaz détruite, j'ai fait une série d'expériences dans lesquelles, prenant deux tubes qui renferment la quantité maximum d'acide sélénhydrique possible à une température donnée, on refroidit l'un brusquement, tandis qu'on maintient l'autre pendant un temps plus ou moins considérable à une température plus basse que la première. Le tableau suivant, qui résume les résultats, établit que la portion détruite dans ce dernier cas est d'autant plus considérable que la seconde température est plus voisine de 270 degrés environ.

Température.	HSe restant non décomposé.	Durée de l'expérience.	HSe formé directement.	Durée de l'expérience.
155°	37,6	214h	0,0	260h
203	27,7	168	0,0	214
255	47,1	5	6,8	194
245 à 255°	28,1	24	»	»
» »	27,3	27	»	»
» »	24,6	72	»	»
270 à 275°	20,2	170	12,0	170
» »	20,3	170	»	»
305	22,6	120	22,3	169
325	28,9	140	28,8	150
350	37,9	18	37,8	69
350	37,0	30	37,0	74
440	51,2	20	51,2	69
440	51,7	29	51,7	165

La comparaison entre ces résultats et ceux que donne la combinaison directe du sélénium et de l'hydrogène, aux mêmes températures, montre qu'au-dessus de 270 degrés à chaque température correspond une quan-

tité déterminée d'acide sélénhydrique, quantité constante et toujours la même, soit que le tube porté à cette température contienne d'abord de l'acide sélénhydrique tout formé, soit qu'il ne renferme que ses éléments; cette égalité dans la quantité trouvée d'acide sélénhydrique établit qu'aux températures considérées on a bien atteint la limite de décomposition. Au-dessous de 270 degrés, la combinaison et la décomposition sont tellement lentes l'une et l'autre, et surtout la combinaison, que l'on ne peut pas regarder comme définitivement fixées les quantités décomposées à ces températures.

2° Quand, au lieu de soumettre l'un des tubes considérés à l'action d'une chaleur plus faible que celle à laquelle on l'avait exposé d'abord, on le chauffe davantage au contraire, on voit, comme je l'ai dit plus haut, la proportion d'acide sélénhydrique augmenter jusque vers 520 degrés pour diminuer au delà. Or, si de deux tubes contenant la quantité maximum possible à 520 degrés, c'est-à-dire la plus grande que l'on puisse obtenir par combinaison directe, on refroidit l'un brusquement, tandis qu'on porte l'autre à une température plus élevée, l'acide sélénhydrique diminue dans ce dernier. Il y a là dissociation de ce gaz par élévation de température, et la quantité détruite est d'autant plus considérable que l'on a chauffé davantage au delà de 520 degrés.

Pour effectuer la décomposition de l'acide sélénhydrique à une température donnée, il n'est pas non plus indispensable de porter à cette température le tube tout entier soumis à l'expérience, et, lorsqu'on a chauffé deux tubes dans les mêmes circonstances, l'un tout entier, l'autre en partie, la proportion d'acide sélénhydrique qui reste non détruite est la même dans tous les deux. Si l'on considère, d'ailleurs, un tube dont l'extrémité contenant le sélénium a été chauffée à 440 degrés pendant un certain temps, et qu'on porte cette même partie dans un bain à 325 degrés, on constate que la quantité d'acide sélénhydrique contenue dans l'appareil a diminué pour se fixer à 28 pour 100 environ, proportion maximum d'acide sélénhydrique possible à 325 degrés. L'opération se fait avec un tube semblable à ceux décrits dans la Note A, et dont on peut séparer et analyser successivement les diverses parties. De plus, l'expérience ainsi faite montre que les variations de pression qui se font sentir dans un même tube, chauffé tout entier et successivement à deux températures différentes, n'ont pas d'influence sensible

sur la quantité d'acide sélénhydrique qui s'y trouve à ces deux températures. Dans le cas précédent, en effet, on ne chauffe qu'une partie du tube (20 centimètres cubes environ) petite, relativement à son volume total (220 centimètres cubes), et la pression ne varie pas d'une manière sensible dans l'appareil, quand on porte successivement son extrémité aux deux températures 440 et 325 degrés que l'on considère.

En résumant les résultats qui précèdent, nous voyons que l'acide sélénhydrique, soumis à l'action de la chaleur, éprouve, vers 150 degrés, une décomposition sensible, mais très-lente; la quantité dissociée atteint, vers 270 degrés, une valeur à partir de laquelle elle décroît peu à peu, et passe, vers 500 degrés, par un minimum; elle augmente de nouveau quand la température s'élève davantage.

La décomposition de ce corps offre donc un phénomène comparable à celui que présente le sous-chlorure de silicium, qui paraît posséder un maximum s'étendant à tout l'intervalle de températures compris entre 700 et 1000 degrés (MM. Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, séance du 28 août 1871); la température à laquelle ce composé présente sa stabilité la plus grande est voisine et peut-être supérieure à celle de fusion du silicium. Ici la température à laquelle la quantité d'acide sélénhydrique obtenu directement est la plus considérable, étant de 520 degrés seulement, il m'a été possible d'étudier au delà les variations que subit sa décomposition, et de constater qu'au-dessus de cette température ce gaz se dissocie peu à peu et d'une manière continue, quand on l'échauffe davantage. Il se comporte alors comme les corps composés le font d'ordinaire, comme l'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau par exemple.

Ainsi l'acide sélénhydrique que l'on obtient par la combinaison directe du sélénium avec l'hydrogène se décompose, comme je viens de l'indiquer, sous l'influence de la chaleur; il en résulte que, si l'on considère un tube présentant, en ses divers points, des températures différentes et contenant à la fois de l'hydrogène, de l'acide sélénhydrique et du sélénium en vapeur, la proportion de gaz sélénhydrique qu'il renferme, quand l'équilibre s'y est établi, est précisément la quantité maximum de cet acide, qui existerait dans ce tube entièrement porté à la température de son point le plus chaud. Si l'on rapproche ce fait de ce

qui se passe dans une enceinte à température variable contenant une vapeur avec excès de liquide, où l'on sait que la tension maximum de la vapeur est celle qui correspond au point le plus froid (c'est l'énoncé du principe de Watt ou de la paroi froide), on retrouve, dans les propriétés de l'acide sélénhydrique, les analogies reconnues par M. Henri Sainte-Claire Deville entre les phénomènes de combinaison et de décomposition des corps et les phénomènes de formation et de condensation des vapeurs.

III. — *Formation de l'anneau de sélénium cristallisé.*

Les résultats précédents étant acquis, on peut se rendre compte de la production de l'anneau de sélénium cristallisé. Considérons en effet un tube contenant du sélénium et de l'hydrogène, et plongé partiellement dans une enceinte à température fixe; il se produira dans la partie chaude une certaine quantité de gaz sélénhydrique qui viendra se décomposer partiellement dans les régions plus froides, surtout dans celles où sa dissociation est rapide, en y déposant du sélénium. De plus, l'extrême mobilité de l'hydrogène et les différences de température que présentent les diverses sections du tube déterminent, à son intérieur, un mouvement continuel des gaz; aussi l'hydrogène provenant de la décomposition de l'acide sélénhydrique revient sans cesse dans la partie chaude se combiner à du sélénium, qu'il abandonne en se refroidissant à son tour, de sorte qu'il existe une région du tube dans laquelle du sélénium se dépose constamment. Il y prend l'état liquide tant que la température est supérieure à son point de fusion, l'état solide quand elle devient inférieure, et toujours, dans ce dernier cas, il se dépose en cristaux qui, dans un tube partiellement chauffé, constituent l'anneau observé, qui s'accroît d'une manière progressive et continue, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de sélénium au fond du tube. Si le tube renfermant déjà de l'acide sélénhydrique présente en tous ses points la même température, le sélénium se déposera en cristaux tapissant toute la paroi, ou en gouttelettes, selon que cette température n'atteindra pas 250 degrés ou sera supérieure à cette limite.

Les cristaux de sélénium sont très-brillants, doués de l'éclat de l'acier

poli, et ressemblent beaucoup, par leur couleur bleuâtre, à ceux de silicium; leur disposition en anneau rappelle les bouchons feutrés obtenus par MM. Troost et Hautefeuille en faisant passer, sur du silicium fondu, des vapeurs de chlorure de silicium. Ils se présentent en lames larges et très-minces, ou en aiguilles; celles-ci, toujours très-fines, peuvent atteindre 20 millimètres de longueur; ce sont des prismes hexagonaux (angle de 120 degrés), creux, et terminés par des facettes dont je n'ai pu déterminer encore ni le nombre ni la position.

Pour obtenir le sélénium cristallisé par cette méthode, on peut se servir de tubes verticaux A (*fig.* 2) dont la partie inférieure, enveloppée d'un étui en fer B, plonge dans la vapeur de soufre; au bout de deux ou trois heures, l'anneau commence à se former en *a* au sortir de l'étui; si l'on souffle une boule *b* en ce point, elle se remplit entièrement d'aiguilles réunies en houppes, mais plus petites qu'avec un tube d'un faible diamètre (15 à 20 millimètres environ); en relevant peu à peu le tube dans l'étui, on y détermine la formation d'anneaux superposés, dus au déplacement du point où le sélénium commence à fondre; avec des tubes horizontaux, dont le milieu renfermant le sélénium traverse le vase qui contient la vapeur de soufre, on obtient deux anneaux, un de chaque côté de ce vase.

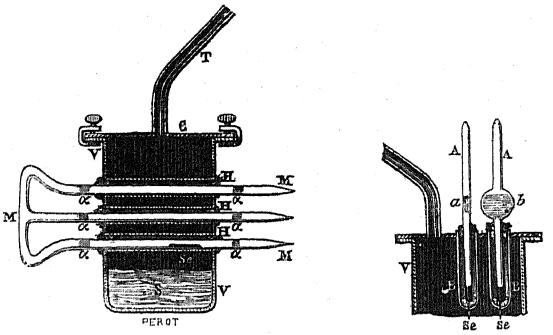
Les mêmes phénomènes se reproduisent dans la vapeur de mercure à 350 degrés, mais l'anneau n'apparaît qu'après cinq ou six heures. Il se produit, au bout d'une heure, dans un bain de sable chauffé vers 500 degrés.

On l'obtient plus difficilement aux températures moins élevées; cependant si l'on introduit dans un bain d'huile maintenu vers 300 degrés un tube contenant du sélénium et de l'hydrogène, les cristaux apparaissent au bout de plusieurs heures pour augmenter peu à peu; l'acide sélénhydrique se produit lentement à cette température, se décompose de même, et c'est dans ces conditions que l'on obtient les cristaux les plus nets.

Comme je l'ai dit plus haut, la composition du gaz dans le tube y reste sensiblement constante tant qu'on chauffe la partie qui contient du sélénium. La rapidité avec laquelle l'hydrogène sélénié se reforme, permet d'obtenir dans un même tube autant d'anneaux que l'on en veut. On prend, par exemple, un appareil M (*fig.* 2) formé de trois branches

horizontales, fermées à une extrémité et communiquant à l'autre par une portion verticale. On chauffe à 440 degrés les parties médianes; le sélénium Se, placé dans l'une des branches, se transporte dans toutes les trois, et vient former six anneaux cristallisés α aux six points, où le tube, sorti de la vapeur de soufre, est à la température de fusion du sélénium.

Fig. 2.



V vase de fer, fermé par un couvercle C luté; H tubes de fer horizontaux qui traversent le vase V de part en part, et qui plongent dans la vapeur de soufre ou de mercure, dégagée de la masse S maintenue en ébullition; T tube de dégagement des gaz, et qui permet la condensation des vapeurs de soufre ou de mercure; M tube de verre plein d'hydrogène contenant du sélénium Se, et traversant les tubes de fer; α anneaux de sélénium cristallisé.

B tubes de fer perpendiculaires au couvercle, et plongeant dans la vapeur à température fixe; A tubes de verre contenant de l'hydrogène et du sélénium Se, et placés dans les tubes B sur un tampon d'amiante, *a*, *b* sélénium cristallisé.

On peut, dans ces expériences, mesurer directement cette température de fusion en plaçant dans un tube horizontal un thermomètre dont le réservoir est assez petit pour être entièrement recouvert de cristaux; il marque alors 230 degrés pour la température cherchée; toutefois, cette mesure n'est qu'approximative : le thermomètre varie de plusieurs degrés pour peu qu'on change sa position dans le tube. Or les aiguilles qui forment l'anneau ne contiennent pas de tellure, qui se volatilise seulement au rouge; elles ne renferment pas de soufre, qui, aux températures considérées, se serait transformé en acide sulfhydrique; elles présentent donc du sélénium parfaitement pur, et l'on sait que, dans ces conditions, M. Sacc fixe à 250 degrés le point de fusion de ce corps.

Quand on remplace, dans les expériences qui précèdent, l'hydrogène par un autre gaz sans action sur le sélénium, l'anneau ne se produit

plus; le sélénium se volatilise plus ou moins vite, selon que la température est plus ou moins élevée, et, si le tube présente une partie froide, il s'y condense sous la forme d'une poussière rouge qui devient noire en s'échauffant. L'opération a été faite avec l'air, l'azote, l'acide carbonique, le fluorure de silicium, ou dans le vide (1); elle a toujours donné le même résultat : dépôt de sélénium pulvérulent. Quelquefois, au bout d'un temps considérable (15 jours environ), on trouve quelques petites aiguilles ayant au plus 1 demi-millimètre de longueur; mais ces petits cristaux, disposés en des points quelconques, n'ont rien de commun avec l'anneau précédemment décrit. On peut mettre en évidence, par une expérience simple, les différences que je viens de signaler. Deux tubes, contenant l'un de l'hydrogène, l'autre un gaz différent, sont en partie chauffés dans le même bain; on voit bientôt toute la partie froide du second se recouvrir de poussière rouge orangée, pendant que le premier n'offre rien de pareil; la vapeur de sélénium s'y combine à l'hydrogène à mesure qu'elle se forme, et l'acide sélénhydrique se décompose à mesure qu'il se produit. Aussi le sélénium disparaît bientôt au fond des deux tubes; mais, tandis qu'il recouvre d'un enduit opaque toute la portion froide de celui qui ne contient pas d'hydrogène, celui qui en renferme reste transparent sur toute son étendue, sauf l'espace occupé par l'anneau caractéristique, où tout le sélénium est venu se rassembler.

Signalons, en dernier lieu, une curieuse propriété du sélénium. Fondu dans un mélange d'acide sélénhydrique et d'hydrogène, il roche par refroidissement; il doit donc dissoudre, pendant qu'il est liquide, une assez notable quantité de l'un ou l'autre de ces gaz, qui s'échappe d'une manière brusque au moment de la solidification.

IV. — *Influence de la pression et des corps poreux sur la formation de l'acide sélénhydrique.*

La pression, dans les limites abordables par l'expérience, a une faible influence sur la proportion d'acide sélénhydrique produit à une

(1) J'étudierai ailleurs ce qui se passe dans les gaz que le sélénium peut décomposer.

température déterminée. Lorsqu'on opère à 350 ou à 440 degrés avec des tubes dans lesquels la pression de l'hydrogène introduit est de 520 et de 940 millimètres, on constate qu'au bout du même nombre d'heures la quantité d'acide sélénhydrique formé dans le tube où la pression est la plus forte est supérieure de 1 à 3 pour 100 environ à celle que l'on trouve dans celui où elle est la plus petite (*voir* la Note D).

D'autre part, M. Corenwinder a obtenu la combinaison directe du sélénium avec l'hydrogène par l'intermédiaire d'un corps poreux, la pierre ponce (1). Ne pouvant pas utiliser la mousse de platine pour cette réaction (2), j'ai cherché quelle pouvait être l'influence de la ponce; elle a pour effet d'accroître, en faible proportion, la quantité d'acide sélénhydrique produit à une certaine température.

Température.	HSe formé	
	sans ponce.	avec ponce.
440°	48,8	50,8
350	36,3	39,3
290	11,9	16,3
260	5,6	8,0

Ces nombres indiquent de plus que, comme on pouvait le prévoir, l'influence des corps poreux et celle de la pression se font sentir d'autant moins que la température est plus élevée.

L'équilibre à ces deux températures est donc légèrement modifié par l'intervention d'un corps poreux; or, si l'on chauffe, à 350 degrés par

(1) « En faisant traverser du sélénium en vapeur et de l'hydrogène dans un tube de verre contenant des fragments de ponce chauffés à 400 degrés environ, on obtient de l'acide sélénhydrique, reconnaissable à son odeur caractéristique, à son action désagréable sur les membranes du nez, en un mot à tous ses caractères bien distincts.... Je suis parvenu, par l'intermédiaire des corps poreux, à combiner directement l'hydrogène avec le brome, l'iode, le soufre et le sélénium, qui ne se combinent pas avec lui par l'action de la chaleur seule. » (M. CORENWINDER, *Mémoires de la Société nationale des Sciences, Arts et Agriculture de Lille;* 1851.)

(2) La mousse de platine se transforme au contact de l'acide sélénhydrique en séléniure noir, pulvérulent, et l'on n'obtient à 440 degrés en présence de platine en excès que 5 à 6 pour 100 de gaz non décomposé. Le séléniure de platine à son tour est réduit par l'hydrogène, au rouge sombre, avec production abondante d'acide sélénhydrique. Je me propose d'étudier ces deux réactions inverses, ainsi que l'influence de la quantité de sélénium sur la proportion d'acide sélénhydrique formé.

exemple, un tube contenant de la ponce et maintenu d'abord à une température plus élevée, la quantité (40 pour 100 environ) d'acide sélénhydrique qui reste non décomposé est un peu supérieure à celle (38 pour 100 environ) que l'on trouve quand la ponce n'intervient pas; ce fait confirme le résultat énoncé.

En résumant tout ce qui précède, nous voyons que l'union directe de l'hydrogène et du sélénium s'effectue à partir de 250 degrés environ; elle est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, et la quantité d'acide sélénhydrique que l'on obtient augmente à mesure qu'on se rapproche d'environ 520 degrés, pour diminuer au delà.

De plus, dans un tube inégalement chauffé en toutes ses parties, la production et la décomposition de l'acide sélénhydrique présentent un phénomène comparable à la formation et à la condensation des vapeurs dans une enceinte où la température n'est pas la même en tous les points.

Soumis à l'action de la chaleur, ce gaz se décompose, et sa dissociation présente un minimum voisin de 520 degrés; au-dessous de 520 degrés, sa décomposition augmente à mesure que l'on abaisse la température jusqu'à une certaine limite déterminée par les expériences; la conséquence de cette dissociation est la préparation facile du sélénium en cristaux brillants, doués de l'éclat métallique. On peut ainsi transporter, par une volatilisation apparente et avec une quantité limitée d'hydrogène, une quantité indéfinie de sélénium ainsi que de tellure, comme on le verra plus loin; en même temps qu'ils se transportent, ces deux corps cristallisent, de telle sorte que, vis-à-vis d'eux, l'hydrogène joue le rôle d'un véritable agent minéralisateur.

TELLURE.

Le tellure, comme le sélénium, peut se combiner directement à l'hydrogène sous l'influence de la chaleur, et donner de l'acide tellurhydrique. Si l'on chauffe en effet vers 600 degrés des tubes scellés renfermant du tellure et de l'hydrogène, ils contiennent, après refroi-

dissement brusque, une petite quantité de gaz absorbable par la potasse concentrée, mais qui n'est jamais qu'une faible proportion de la masse gazeuse. Or, si l'on considère le point de fusion élevé du tellure, que Berzélius regarde comme un peu supérieur à celui de l'antimoine, on peut admettre qu'il ne possède encore, vers 600 degrés, qu'une faible tension de vapeur, et l'on conçoit par suite que la quantité d'acide tellurhydrique formé soit peu considérable. Comme d'ailleurs la température de 600 degrés est voisine de la limite à laquelle peut résister le verre, je n'ai pu étudier que dans un espace très-restreint la formation directe de ce gaz. En chauffant les tubes, soit dans le bain de sable, soit dans l'étuve à air déjà employés pour le sélénium, j'ai obtenu les résultats qui suivent :

Température approchée.	Volume du gaz.	Hydrogène.	TeH formé		Durée de l'expérience.
			en cent. cubes.	en centièmes.	
600°	4,90	4,60	0,30	6,1	48h
650	5,52	5,13	0,38	6,9	3

La potasse n'absorbant qu'une si faible quantité du mélange gazeux, il est nécessaire de constater la présence du gaz tellurhydrique par un procédé plus sensible. Or, en employant des tubes munis de fils de platine, qui permettent de faire passer dans l'intérieur une série d'étincelles électriques, on décompose l'acide formé, et l'on obtient un dépôt noir caractéristique de tellure divisé. Cette méthode permet de déceler des quantités d'acide tellurhydrique très-petites, et qu'il serait impossible de reconnaître d'une manière certaine en prenant la potasse pour réactif.

L'acide tellurhydrique produit suffit pour obtenir un anneau de tellure semblable à celui que fournit le sélénium. Si l'on chauffe en effet au bain de sable la moitié inférieure du tube seulement, on constate, au bout d'environ douze heures, qu'en une région dont la température est un peu inférieure au point de fusion du tellure commencent à se déposer des aiguilles, qui augmentent peu à peu, et finissent par constituer un anneau tout à fait comparable à celui de sélénium. Les cristaux, qui peuvent atteindre 20 millimètres en longueur, et 1 millimètre en épaisseur, présentent, avec la blancheur de l'argent, l'éclat de l'acier poli; ce sont des prismes hexagonaux réguliers, surmontés d'une pyra-

mide à six faces; les angles sont égaux à ceux mesurés par G. Rose sur des cristaux provenant de la décomposition à l'air du tellurure de potassium. La température de fusion du tellure à laquelle l'anneau se produit est d'environ 500 degrés, et l'acide tellurhydrique, qui se décompose en déposant du tellure, se reforme bientôt, grâce au mouvement continuel du gaz qui remplit le tube. On le constate en faisant jaillir une série d'étincelles dans le tube chauffé et au-dessus de l'anneau; on obtient ainsi sur les parois le dépôt pulvérulent de tellure comme si l'anneau ne se formait pas. Ainsi l'acide tellurhydrique se reproduit dans la partie chaude du tube à mesure qu'il se décompose à une température moins élevée, et, comme avec le sélénium, le phénomène ne s'arrête que lorsque tout le tellure est transporté dans cette région plus froide, sous la forme de cristaux.

On sait, d'après Berzélius, que « lorsqu'on distille du tellure au rouge intense dans un courant d'hydrogène, on peut l'obtenir en aiguilles cristallines, déliées et brillantes, à l'endroit où le gaz se mélange à la vapeur de tellure, ainsi qu'au point où cette dernière commence à se condenser. Mais on ne saurait reconnaître à ces aiguilles pointues, aplaties et élastiques, aucune forme cristalline déterminée. » (Berzélius, *Traité de Chimie*, édition de 1846, t. II, p. 222.) Les expériences qui précèdent expliquent la formation de ces aiguilles, en montrant que le tellure chauffé dans l'hydrogène se comporte comme le sélénium. L'acide tellurhydrique peut, comme l'hydrogène sélénié, prendre directement naissance et se décomposer à une température plus basse que celle de sa formation. Le tellure provenant de cette dissociation et déposé sur les parois du tube prend l'état solide vers 500 degrés, et c'est alors que se produisent l'anneau et les aiguilles observées par Berzélius; enfin cette propriété permet d'obtenir, non plus des aiguilles microscopiques, mais des prismes de dimensions considérables. On peut ainsi transformer en cristaux une quantité quelconque de tellure fondu, en lui faisant subir une volatilisation apparente, semblable à celle qui permet d'obtenir le sélénium cristallisé.

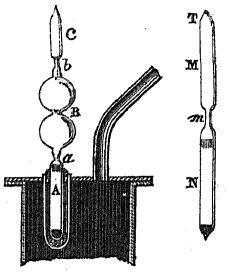
NOTES.

A.

EXPÉRIENCES RELATIVES AU DOSAGE DE L'ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE.

La méthode qui consiste à mesurer l'acide sélénhydrique par le volume du gaz absorbé par la potasse a été contrôlée par un dosage direct du sélénium. J'ai employé pour cela des tubes divisés par deux étranglements *a* et *b* (*fig.* 3), en trois parties A, B, C, dont celle du milieu B

Fig. 3.



porte une ou plusieurs boules, afin d'augmenter son volume. On chauffe la partie A dans un bain à température constante, et, après un certain temps, l'appareil contient un mélange homogène d'hydrogène et d'acide sélénhydrique; on le retire du bain, et, quand il est froid, on sépare les trois parties A, B, C, en fermant à la lampe les étranglements *a* et *b*. On analyse, par la méthode, en volumes, les deux portions A et C, puis on ouvre B sur une dissolution de soude pure (provenant de la décomposition de l'eau par le sodium), on mesure le volume du gaz absorbé, celui de l'hydrogène qui reste, et l'on dose le sélénium dans la liqueur; on trouve ainsi que les trois parties présentent la même composition en volumes, et que le poids trouvé de sélénium correspond bien au volume du gaz absorbé par la soude et regardé comme de l'acide sélénhydrique pur.

Le dosage du sélénium peut se faire en dirigeant, dans la liqueur

très-alcaline, un courant de chlore qui transforme le sélénium en séléniate de soude; on fait bouillir longtemps la liqueur avec de l'acide chlorhydrique en excès, qui réduit le séléniate à l'état d'acide sélénieux, et l'on ajoute de l'acide sulfureux. Le sélénium se rassemble par l'ébullition; on le recueille sur un filtre, et l'on sèche à 100 degrés; il arrive alors que, la plupart du temps, on peut détacher le sélénium du filtre assez complétement pour en faire une pesée directe et éviter l'emploi d'un filtre taré.

On peut aussi ajouter directement à la liqueur alcaline un excès d'acide sulfureux, puis d'acide chlorhydrique, et faire bouillir pendant un certain temps : la majeure partie du sélénium se précipite; on verse ensuite une nouvelle quantité d'acide sulfureux, on chauffe de nouveau, et l'on recueille le sélénium comme précédemment. Les deux procédés conduisent à des résultats satisfaisants.

Dans le tableau qui suit, les nombres calculés l'ont été au moyen de la densité théorique de l'acide sélénhydrique $2{,}816 = 0{,}0692 \times 40{,}7$, l'équivalent du sélénium étant 39,7. 1 litre d'acide sélénhydrique pèse alors $3^{gr}{,}6416$, et contient $3^{gr}{,}552$ de sélénium.

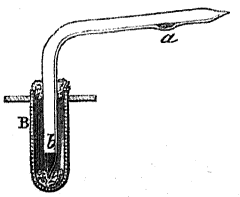
		Volume total du gaz.	Hydrogène restant.	Acide sélénhydrique		Sélénium	
				en cent. cubes.	en centièmes.	trouvé.	calculé.
I.	A...	8,70	5,20	3,50	40,2		
	C...	9,60	5,78	3,82	39,8		
	B...	138,0	81,8	56,2	40,7	gr 0,203	gr 0,199
II.	C...	9,10	6,24	2,86	31,4		
	B...	185,0	129,0	56,5	30,5	0,192	0,200
III.	C...	8,30	5,74	2,56	30,1		
	B...	205,0	144,0	61,0	29,7	0,210	0,216
IV.	C...	11,90	7,44	4,46	37,4		
	B...	158,7	99,4	59,3	37,4	0,203	0,210
V.	C...	9,43	6,65	2,78	28,4		
	B...	210,0	150,0	60,0	28,5	0,208	0,213
VI.	A...	6,38	4,06	2,32	36,3		
	B...	14,3	9,10	5,15	36,2	0,017	0,018
VII.	A...	7,20	4,96	2,24	31,1		
	B...	15,5	10,7	4,8	31,0	0,018	0,017

Je me suis assuré que le gaz absorbé par la potasse ou la soude est

bien de l'acide sélénhydrique pur, exempt d'acide sulfhydrique, qui aurait pu provenir peut-être d'une action de l'hydrogène ou du gaz sélénhydrique lui-même sur le sulfate de soude que le verre peut renfermer. En chauffant pendant vingt-quatre heures, au rouge sombre, des tubes de verre pleins d'hydrogène pur, et les refroidissant brusquement après, le gaz qu'ils renferment n'éprouve aucune diminution par l'action de la potasse, et laisse complétement blanc, même après vingt-quatre heures de contact, un papier sensible imprégné d'acétate de plomb. D'autre part, si l'on chauffe à température fixe (440 degrés) la partie inférieure N (*fig.* 3) d'un tube T, portant un étranglement *m*, et si, après avoir séparé la portion M qui ne contient pas de sélénium, on la porte à son tour un certain temps (douze heures) dans le même bain, on trouve, en analysant les deux parties M et N, que la proportion d'acide sélénhydrique qu'elles renferment est la même. Ainsi ni l'hydrogène ni l'acide sélénhydrique n'agissaient sur le verre employé dans toutes les expériences, verre très-riche en silice et fusible seulement avec une extrême difficulté.

Enfin le composé de sélénium et d'hydrogène qui prend naissance dans les tubes contient bien, comme l'acide sélénhydrique, son volume d'hydrogène. Pour le constater, on se sert d'un tube formant une cloche courbe, plein d'hydrogène, contenant en *a* (*fig.* 4) un morceau d'étain,

Fig. 4.



en *b* du sélénium, et l'on chauffe seulement la partie B qui contient le sélénium; il se forme une certaine quantité d'acide sélénhydrique; on brise alors la pointe *b* du tube refroidi brusquement, sous le mercure; celui-ci s'élève en un point que l'on marque sur le tube, et l'on chauffe l'étain avec une lampe à alcool; le métal fond, s'altère rapidement à la surface, et l'on voit en outre se produire, de chaque côté de la flamme, deux petits anneaux de sélénium dus à la décomposition du gaz par

l'effet de la chaleur; enfin, au bout d'une heure, on laisse refroidir l'appareil, et l'on constate que le volume du gaz contenu dans la cloche est identiquement le même après qu'avant la décomposition; on tient compte, bien entendu, des variations de température et de pression qui se sont effectuées entre les deux mesures.

B.

EXPÉRIENCES QUI SE RAPPORTENT A LA FORMATION DE L'ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE.

La production de ce gaz a été étudiée aux différentes températures comprises entre 200 et 700 degrés environ.

1° *A* 203 *degrés*. — Les tubes scellés, plongés dans un bain d'huile à 203 degrés, en ont été retirés après deux cent quatorze heures; le gaz traité par la potasse ne diminue pas de volume et ne communique pas à ce réactif la coloration rouge qu'il prend au contact de traces d'acide sélénhydrique. On peut donc admettre qu'il ne s'en est pas formé dans les conditions de l'expérience.

2° *Entre* 250 *et* 325 *degrés*. — Une quantité variable de gaz est absorbée par la potasse, qui se colore immédiatement. Les mesures, ramenées aux mêmes conditions de température et de pression, ont donné les résultats qui suivent :

Température.	Volume total du gaz.	Hydrogène.	HSe formé		Durée de l'expérience.
			en cent. cubes.	en centièmes.	
250°	7,30	6,80	0,50	6,8	194h
270 à 275°	7,80	6,86	0,94	12,0	170
305	8,70	6,77	1,93	22,3	169
325	7,40	5,28	2,13	28,8	140
325(1)	15,73	11,27	4,46	28,3	140

3° *A* 350 *degrés*. — Les tubes sont maintenus à cette température dans la vapeur de mercure bouillant avec les appareils que MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost emploient pour les densités de vapeurs. Le vase

---

(1) Tube partiellement chauffé, les autres entièrement.

qui contient le mercure est fermé par un couvercle muni de tubes de fer perpendiculaires à sa surface, et plongeant dans la vapeur; les tubes de verre qui renferment l'hydrogène et le sélénium sont placés dans ces étuis, et, quand l'expérience est terminée, on les retire brusquement à l'aide d'un fil de fer auquel ils sont fixés :

Température.	Volume total du gaz.	Hydrogène.	HSe formé		Durée de l'expérience.
			en cent. cubes.	en centièmes.	
350°	14,00	9,60	4,40	31,4	10h
»	7,47	4,98	2,49	33,3	24
»	13,70	9,01	4,70	34,3	25
»	7,02	4,45	2,57	36,6	44
»	10,50	6,70	3,80	36,2	45
»	9,70	6,20	3,50	36,1	45
»	6,24	3,97	2,27	36,3	48
»	6,31	3,92	2,39	37,8	69
»	7,32	4,60	2,72	37,0	74
» (1)	7,60	4,72	2,88	37,8	96
» (2)	8,30	5,20	3,10	37,3	96

4° *A* 440 *degrés.* — Les tubes sont portés à cette température dans la vapeur de soufre bouillant. L'appareil est le même que celui qui précède; on opère d'ailleurs de la même façon :

Température.	Volume total du gaz.	Hydrogène.	HSe formé		Durée de l'expérience.
			en cent. cubes.	en centièmes.	
440°	8,80	4,80	4,00	45,4	15h
»	6,62	3,63	2,99	45,2	15
»	4,20	2,15	2,05	48,8	21
»	8,08	4,03	4,05	50,1	69
»	8,00	3,90	4,10	51,2	69
»	5,28	2,55	2,73	51,7	165
» (3)	7,40	3,60	3,80	51,3	69
» (4)	16,18	7,91	8,29	51,2	201

5° *Entre* 490 *et* 620 *degrés.* — Les tubes soumis à l'expérience étaient placés dans des étuis de fer enfoncés dans un bain de sable; on calculait approximativement la température au moyen du volume de l'air

(1), (2), (3) et (4) Tubes partiellement chauffés, les autres entièrement.

restant dans un réservoir de capacité connue, effilé en pointe, placé dans l'un des étuis de fer, et que l'on fermait à la lampe au moment où l'on retirait les autres tubes :

Température approximative.	Volume total du gaz.	Hydrogène.	HSe formé		Durée de l'expérience.
			en cent. cubes.	en centièmes.	
500°	5,25	2,06	3,19	60,7	16h
520	2,44	0,88	1,56	63,9	22
600	5,64	3,14	2,50	44,3	5
620	5,42	3,14	2,28	42,0	3
»	5,60	3,23	2,37	42,3	3
»	5,12	2,93	2,19	42,7	4

6° *Entre* 500 *et* 700 *degrés.* — Je me suis servi d'une petite étuve à air chaud semblable à celle que MM. Troost et Hautefeuille ont employée dans leurs recherches sur le paracyanogène (*Comptes rendus*, t. LXVI, p. 796), et dont la température était évaluée avec un pyromètre à air. Ce dernier était destiné à indiquer plutôt qu'à mesurer la température, et surtout à éviter de dépasser le ramollissement du verre; il ne donnait, d'une manière exacte, que 440 degrés, température à laquelle les deux niveaux du mercure dans le manomètre étaient sur un même plan horizontal. Les tubes étaient, comme d'habitude, en verre vert, extrêmement peu fusible et pouvant supporter une température voisine de 700 degrés, en ne se déformant qu'à peine sous la pression des gaz contenus à leur intérieur. L'ouverture de l'étuve, située à sa partie supérieure et fermée par un tampon d'amiante, permettait de retirer les tubes à l'aide de fils de fer pour les refroidir rapidement :

Température approximative.	Volume total du gaz.	Hydrogène.	HSe formé		Durée de l'expérience.
			en cent. cubes.	en centièmes.	
550°	6,51	3,38	3,13	48,1	2h
560	5,18	2,65	2,53	48,8	3
»	5,17	2,74	2,43	47,0	3
580	4,06	2,16	1,90	46,7	42
»	3,74	1,97	1,77	47,3	42
600	5,21	2,79	2,42	46,4	42
»	5,82	3,14	2,68	46,0	2
»	7,35	4,02	3,33	45,3	3
640	7,60	4,32	3,28	43,1	3
»	8,11	4,60	3,51	43,2	2

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que la proportion d'acide sélénhydrique formé va en augmentant quand la température s'élève jusque vers 500 degrés, pour diminuer au delà, et que, de plus, la quantité obtenue varie, dans certaines limites, avec la durée de l'expérience quand on opère à des températures peu élevées.

C.

EXPÉRIENCES COMPARATIVES AYANT RAPPORT A LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR.

Dans toutes ces expériences, les nombres de la première colonne représentent le volume total du gaz analysé; ceux de la seconde, le volume de l'hydrogène libre que ce gaz renferme; les deux colonnes suivantes expriment la quantité d'acide sélénhydrique formé, en centimètres cubes dans la troisième, en centièmes dans la dernière.

1° Tubes chauffés dans le soufre bouillant à 440 degrés pendant cent quarante heures : I, refroidi brusquement; II, chauffé dans l'huile à 155 degrés pendant deux cent quatorze heures :

I.....	4,40	2,20	2,20	50,0
II.....	7,00	4,41	2,59	37,0

2° Tubes chauffés à 440 degrés pendant vingt-quatre heures : I, refroidi brusquement; II, chauffé entièrement dans l'huile à 203 degrés pendant cent soixante-huit heures; III, chauffé partiellement dans le bain à 203 degrés pendant cent soixante-huit heures :

I.....	6,38	4,06	2,32	36,3
II.....	6,10	4,41	1,69	27,8
III.....	6,50	4,70	1,80	27,4

3° Tubes chauffés au bain de sable vers 620 degrés pendant trois heures : I, refroidi brusquement; II, chauffé dans l'huile à 203 degrés pendant vingt-quatre heures seulement :

I.....	5,42	3,14	2,28	42,0
II.....	5,48	3,34	2,14	39,0

4° Tubes chauffés au bain de sable vers 620 degrés pendant trois heures : I, refroidi brusquement; II, chauffé dans l'huile entre 205 et 218 degrés pendant vingt-cinq heures :

I.....	5,60	3,23	2,37	42,3
II.....	6,70	4,12	2,58	38,5

5° Tubes chauffés au bain de sable vers 600 degrés pendant cinq heures : I, refroidi brusquement; II, chauffé dans l'huile entre 215 et 225 degrés pendant vingt-quatre heures :

I.....	5,64	3,14	2,50	44,3
II.....	7,10	4,65	2,45	34,4

6° Tubes chauffés dans la vapeur de mercure à 350 degrés pendant quarante-quatre heures : I, refroidi brusquement; II, refroidi brusquement, puis chauffé dans l'huile entre 245 et 255 degrés pendant vingt-sept heures; III, refroidi brusquement, puis chauffé dans l'huile entre 245 et 255 degrés pendant soixante-douze heures :

I.....	7,02	4,45	2,57	36,6
II.....	6,74	4,90	1,84	27,3
III.....	6,38	4,81	1,57	24,6

7° Tubes chauffés dans la vapeur de soufre à 440 degrés pendant cent deux heures : I, refroidi brusquement; II, refroidi lentement; III, chauffé vers 600 degrés pendant trois heures, puis refroidi brusquement; IV, refroidi, puis chauffé vingt-quatre heures dans l'huile entre 245 et 255 degrés, et refroidi brusquement après :

I.....	3,98	1,95	2,03	51,0
II.....	4,69	2,94	1,75	37,5
III.....	4,27	2,30	1,97	46,0
IV.....	5,29	3,82	1,47	28,1

8° Tubes chauffés à 440 degrés pendant soixante-neuf heures : I, refroidi brusquement; II, refroidi brusquement, puis chauffé cinq heures dans l'huile entre 245 et 255 degrés :

I.....	8,08	4,03	4,05	50,1
II	6,80	3,60	3,20	47,1

9° Tubes chauffés vers 600 degrés pendant dix heures : I, refroidi brusquement; II, chauffé dans l'huile entre 270 et 275 degrés pendant cent soixante-dix heures; III, chauffé en partie seulement à 170-175 degrés pendant cent soixante-dix heures :

I.....	5,90	3,63	2,27	38,5
II.....	5,30	4,23	1,07	20,2
III.....	6,40	5,10	1,30	20,3

10° Tubes chauffés à 440 degrés pendant cent vingt heures : I, refroidi brusquement; II, chauffé dans l'huile à 305 degrés pendant cent vingt heures :

I.....	4,40	2,20	2,20	50,0
II.....	7,10	5,49	1,61	22,6

11° Tubes chauffés vers 600 degrés pendant dix heures : I, refroidi brusquement; II, chauffé dans l'huile à 325 degrés pendant cent quarante heures :

I.....	5,80	3,45	2,35	40,5
II.....	6,40	4,55	1,85	28,9

12° Tube à boules chauffé par la partie A à 440 degrés pendant quarante-huit heures : I, partie C séparée; on chauffe après cette séparation la même partie A dans l'huile à 325 degrés pendant deux cent quarante heures; II, partie A; III, partie B :

I.....	8,10	5,00	3,10	38,2
II.....	9,43	6,65	2,78	28,4
III.....	210,0	150,0	60,8	28,5

13° Tubes chauffés dans l'étuve à air à 600 degrés environ pendant deux heures : I, refroidi brusquement; II, refroidi lentement (ce tube est tapissé à l'intérieur de houppes de cristaux de sélénium); III, porté chaud dans la vapeur de mercure à 350 degrés, et refroidi brusquement trente heures après :

I.....	7,35	4,02	3,33	45,3
II.....	7,13	4,60	2,53	35,4
III.....	7,16	4,51	2,85	37,0

14° Tubes chauffés dans l'étuve à air vers 550 degrés pendant deux heures : I, refroidi brusquement; II, refroidi lentement; III, porté chaud dans la vapeur de mercure à 350 degrés et retiré après dix-huit heures :

I.....	6,51	3,38	3,13	48,1
II.....	5,89	3,62	2,27	38,5
III.....	6,32	3,92	2,40	37,9

15° Tubes chauffés quarante-huit heures à 350 degrés : I, refroidi brusquement; II, refroidi lentement :

I.....	6,00	3,63	2,36	39,3
II.....	5,57	3,73	1,84	33,0

16° Tubes chauffés deux heures vers 650 degrés : I, refroidi brusquement; II, refroidi lentement, il est tapissé de cristaux :

I.....	8,11	4,60	3,51	43,2
II.....	8,11	5,39	2,72	33,5

17° Tubes chauffés à 350 degrés pendant soixante-quatorze heures : I, refroidi brusquement; II, porté chaud dans la vapeur de soufre à 440 degrés, et refroidi brusquement après quarante-huit heures :

I.....	7,32	4,60	2,72	37,0
II.....	7,90	3,96	3,94	49,8

18° Tubes chauffés dans l'étuve à air vers 560 degrés pendant trois heures : I, refroidi brusquement; II, porté chaud dans la vapeur de soufre à 440 degrés, et refroidi brusquement après dix-huit heures :

I.....	5,17	2,74	2,43	47,0
II.....	5,71	2,93	2,78	48,6

19° Tubes chauffés vers 580 degrés pendant trois heures : I, refroidi brusquement; II, refroidi lentement; III, chauffé vers 650 degrés pendant trois heures, puis refroidi brusquement :

I.....	5,18	2,65	2,53	48,8
II.....	6,18	3,93	2,15	34,7
III.....	6,69	3,72	2,97	44,4

On déduit de toutes ces expériences les conclusions énoncées relativement à la décomposition de l'acide sélénhydrique et à la manière dont varie sa dissociation.

D.

EXPÉRIENCES RELATIVES A L'INFLUENCE DES CORPS POREUX ET DE LA PRESSION SUR LA FORMATION DE L'ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE.

Influence des corps poreux. — La seule matière employée a été la pierre ponce calcinée préalablement dans un courant d'hydrogène. On opérait comparativement sur deux tubes, dont l'un portait un étranglement *a* (*fig.* 5), soutenant des fragments de ponce A, afin que celle-ci

Fig. 5.

fût au contact seulement du mélange gazeux et non du sélénium fondu *b*. Les deux tubes, retirés du bain au même instant, étaient refroidis brusquement de la même manière. Les nombres qui suivent représentent : ceux de la première colonne, le volume total du gaz analysé; ceux de la seconde, le volume de l'hydrogène libre que ce gaz renferme; ceux des deux dernières, le volume de l'acide sélénhydrique formé, évalué en centimètres cubes dans la troisième, en centièmes dans la dernière.

1° Tubes chauffés au bain d'huile à 260 degrés pendant quarante et une heures. (Dans tous les nombres qui suivent, I est le tube sans ponce, II le tube avec ponce) :

I.....	4,88	4,61	0,27	5,6
II.....	4,37	4,02	0,35	8,0

2° Tubes chauffés au bain d'huile entre 290 et 295 degrés pendant quarante-six heures :

I.....	5,78	5,09	0,69	11,9
II.....	7,14	5,97	1,17	16,3

3° Tubes chauffés à 350 degrés pendant quarante-huit heures :

I.....	6,24	3,97	2,27	36,3
II.....	6,00	3,63	2,36	39,3

4° Tubes chauffés à 440 degrés pendant quinze heures :

I.....	6,62	3,63	2,99	45,2
II.....	4,98	4,05	2,33	46,8

5° Tubes chauffés à 440 degrés pendant soixante et une heures :

I.....	4,20	2,15	2,05	48,8
II.....	4,78	2,35	2,43	50,8

6° Tubes chauffés à 350 degrés pendant soixante-neuf heures :

I.....	6,31	3,92	2,39	37,8
II.....	5,27	3,14	2,13	40,4

Ce dernier nombre 40,4 est un peu supérieur à celui que l'on trouve en chauffant, dans le mercure à 350 degrés, un tube contenant plus d'acide sélénhydrique qu'il n'en peut exister à cette température; cela tient à ce que la ponce élève un peu la quantité de ce gaz qui peut exister à 350 degrés. Si l'on prend en effet deux tubes avec ponce chauffés tous deux d'abord à 440 degrés, et que, refroidissant l'un brusquement, on chauffe l'autre à 350 degrés, on trouve les nombres qui suivent :

7° Tubes contenant de la ponce et chauffés quarante-huit heures à 440 degrés : I, refroidi brusquement; II, porté dans la vapeur de mercure à 350 degrés, et refroidi brusquement après vingt-sept heures :

I.....	4,85	2,64	2,21	45,4
II.....	4,74	2,84	1,90	40,0

D'après les nombres qui précèdent, on voit que la ponce a pour effet d'augmenter un peu la quantité d'acide sélénhydrique qui se forme à une température donnée, et que son influence se fait de moins en moins sentir à mesure que la température s'élève davantage. Il n'y a donc aucun avantage à s'en servir quand on veut combiner directement le sélénium et l'hydrogène, sauf peut-être dans le cas particulier où l'on tiendrait à opérer au-dessous de 300 degrés.

Influence de la pression. — On constate cette influence en comparant entre eux deux tubes préparés et chauffés dans les mêmes conditions, mais dans lesquels l'hydrogène a été introduit à des pressions différentes :

1° Tubes chauffés à 350 degrés pendant trente-huit heures :

	Volume total du gaz.	Hydrogène.	Pression de l'hydrogène introduit.	HSe formé	
				en cent. cubes.	en centièmes.
I.....	4,76	3,43	520^{mm}	1,33	29,5
II.....	8,70	5,88	940	2,82	32,4

2° Tubes chauffés à 440 degrés pendant quarante-huit heures :

I.....	4,69	2,54	506^{mm}	2,15	45,8
II.....	6,94	3,69	940	3,25	46,8

Ces expériences donnent un résultat comparable à celui que fournissent les précédentes; l'augmentation de la pression dans le rapport de 2 à 1 accroît légèrement la quantité d'acide sélénhydrique produit à une certaine température, et, comme avec la ponce, c'est à la température la moins élevée que cette influence paraît se faire sentir davantage.