

TRAITÉ
DE CHIMIE

MINÉRALE, VÉGÉTALE ET ANIMALE,

PAR J. J. BERZELIUS,

SECONDE EDITION FRANÇAISE,

TRADUITE AVEC L'ASSENTIMENT DE L'AUTEUR,

PAR MM. ESSLINGER ET HOEFER,

SUR LA CINQUIÈME ÉDITION QUE PUBLIE M. BERZELIUS

A DRESDE ET A LEIPZIG

TOME DEUXIÈME.



PARIS,

HEZ FIRMIN DIDOT FRÈRES, FILS ET C^{IE}, LIBRAIRES,

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT DE FRANCE,
RUE JACOB, N^o 56.

MÊME MAISON A LEIPZIG.

TRAITÉ
DE CHIMIE.

PARIS,
TYPOGRAPHIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES,
RUE JACOB, 56.

TRAITÉ
DE CHIMIE

MINÉRALE, VÉGÉTALE ET ANIMALE,

PAR J. J. BERZELIUS,

SECONDE ÉDITION FRANÇAISE,

TRADUITE AVEC L'ASSENTIMENT DE L'AUTEUR,

PAR MM. HOEFER ET ESSLINGER,

SUR LA CINQUIÈME ÉDITION QUE PUBLIE M. BERZELIUS

A DRESDE ET A LEIPZIG.

—
TOME DEUXIÈME.



PARIS,

CHEZ FIRMIN DIDOT FRÈRES, LIBRAIRES,

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT ROYAL DE FRANCE,

RUE JACOB, n° 56.

—
1846.

TRAITÉ DE CHIMIE.

MÉTAUX.

En traitant des métaux, je suivrai un ordre un peu différent de celui des métalloïdes. Dans la description de ces derniers, j'ai mentionné à part leurs oxydes, acides et sulfides, afin d'offrir l'occasion de se faire une idée générale de ces classes importantes de composés. Dans la description des métaux, au contraire, je réunis à l'histoire de chaque métal celle des combinaisons qu'il peut former avec les métalloïdes, aussi bien qu'avec les métaux qui le précèdent dans la série établie.

Dans le tome I^{er}, page 177, j'ai déjà fait ressortir les difficultés qu'on rencontre, lorsqu'on essaye de tracer une ligne de démarcation entre les métalloïdes et les métaux, et j'ai montré qu'il n'y a pas de propriétés qui caractérisent exclusivement les métaux. C'est ce qui fait qu'un auteur compte au nombre des métaux tel ou tel corps qu'un autre place parmi les métalloïdes, et que la chose la plus simple serait peut-être de comprendre aussi dans la classe des métalloïdes les éléments qui, dans ce qui va suivre, sont énumérés parmi ce qui s'appelle les métaux électro-négatifs. On aurait ainsi un fond de classification naturel et déterminé.

Les corps décrits ici sous le nom de métaux, je les ai divisés en trois groupes : 1^o les *métaux alcalins et terreux*, c'est-à-dire, les métaux dont les oxydes sont appelés *alcalis* ou *terres* ; ce groupe comprend les treize métaux suivants : potassium, sodium, lithium, ammonium, baryum, strontium, calcium, magnésium, aluminium, glucinium (beryllium), yttrium, zirconium et thorium ;

II.

I

2° les *métaux électro-négatifs* dont les composés oxygénés sont préférablement acides. Ils sont au nombre de dix : sélénium, tellure, arsenic, antimoine, chrome, vanadium, molybdène, tungstène (wolfram), tantale et titane; 3° les *métaux propres*, dont les oxydes constituent de préférence des bases plus ou moins fortes. Ils se distinguent par leur poids spécifique considérable, qui, avant la découverte des métaux alcalins, était regardé comme la propriété la plus caractéristique des métaux. Ils sont au nombre de vingt-deux : or, platine, iridium, osmium, rhodium, palladium, argent, mercure, cuivre, bismuth, étain, plomb, cadmium, zinc, nickel, cobalt, fer, manganèse, urane, cérium, lanthane et didyme.

Cet arrangement est fondé sur ce que ces corps peuvent être ainsi décrits avec plus de commodité. Avant tout, le jeune chimiste doit apprendre à connaître les métaux qui forment les alcalis; car, dans presque toutes les expériences chimiques, ils jouent un rôle important et indispensable, et, par cette raison, ils sont du domaine des corps qui doivent être connus presque les premiers de tous.

Les qualités physiques que l'on considère en général comme des caractères distinctifs des métaux, sont les suivantes :

1° *L'opacité*, tant à l'état liquide qu'à l'état solide. Une feuille d'argent de $\frac{1}{100000}$ de ligne d'épaisseur ne laisse pas passer un seul rayon de lumière. Cependant, cette propriété n'est point absolue; car une feuille d'or épaisse de $\frac{1}{20000}$ de pouce paraît verte quand on la regarde par transparence; ce qui n'aurait pas lieu si les rayons verts de la lumière ne pouvaient point la traverser.

2° *L'éclat métallique*. Cette propriété dépend de l'opacité des métaux, qui fait que la lumière est réfléchiée par leur surface plus complètement qu'elle ne l'est par celle d'autres corps. Cependant les métaux n'en jouissent pas tous au même degré. Parmi les métaux ordinaires, le platine est celui qui a le plus d'éclat. Viennent ensuite, d'après les expériences de *Leslie*, l'acier, l'argent, le mercure, l'or, le cuivre, l'étain et le plomb.

3° *La fusibilité*. Tous les métaux peuvent être fondus. Dans cet état, ils conservent leur opacité; mais ils exigent, pour se liquéfier, des températures tellement inégales, que, tandis que le mercure se liquéfie à -33 degrés, le platine exige, pour entrer en fusion, le plus haut degré de chaleur que nous puissions produire

par le chalumeau à gaz oxygène, ou au foyer d'un miroir propre aux effets de combustion. Le fer et le platine se ramollissent avant de se fondre, ce qui permet de les braser. Presque tous les métaux prennent une forme cristalline régulière, quand ils passent lentement et sans trouble de l'état liquide à l'état solide. Le meilleur moyen pour mettre cette cristallisation en évidence, consiste à décomposer des dissolutions métalliques étendues par l'action d'une faible pile électrique. Le métal se dépose en cristaux brillants sur le conducteur négatif. On aperçoit souvent cette texture cristalline en attaquant légèrement, par un acide faible, la surface d'un métal refroidi après avoir été fondu, mais qui n'a été soumis ni au marteau ni au laminoir; l'acide dissout seulement la couche extérieure, celle qui s'était solidifiée la première, et met à nu la texture cristalline. Quelques métaux se volatilisent à une légère chaleur; d'autres exigent, au contraire, un feu violent; et les plus réfractaires, l'or et le platine, par exemple, ne peuvent être volatilisés qu'au foyer de grands miroirs ardents.

4° Le *poids* et la *densité*. Le poids spécifique supérieur à celui des autres corps était considéré autrefois comme un des principaux caractères distinctifs des métaux, dont, avant la décomposition des alcalis, on ne connaissait aucun qui ne fût au moins six fois plus pesant que l'eau; mais les radicaux métalliques de la plupart des alcalis et des terres sont beaucoup plus légers que ce liquide. Le potassium, par exemple, surnage l'eau et l'eau-de-vie ordinaire. Une grande densité ne peut donc plus être mise au nombre des caractères des métaux, puisque cette classe renferme des corps plus légers que l'eau, comme le potassium, et d'autres dix-neuf à vingt et une fois plus pesants qu'elle, comme l'or et le platine.

5° La *propriété d'être meilleurs conducteurs du calorique et de l'électricité que les autres corps*, est un des caractères les plus saillants des métaux. Certains corps combustibles non métalliques, le charbon, par exemple, sont conducteurs de l'électricité, mais très-mauvais conducteurs du calorique; d'autres, tels que le soufre, ne sont conducteurs ni de l'une, ni de l'autre. Les métaux se rapprochent tellement entre eux relativement à leur faculté conductrice de l'électricité, qu'on a eu beaucoup de peine à découvrir entre eux des différences sensibles. Ils surpassent sous ce rapport tellement les autres corps, que, par exemple, un cy-

lindre d'eau long d'un pouce oppose, suivant *Cavendish*, autant de résistance à l'électricité qu'un cylindre en fer de même épaisseur, ayant quatre cents millions de pouces de longueur. Le charbon lui-même, d'après *Davy*, résiste plusieurs milliers de fois plus au passage de l'électricité que le fer et le platine, qui, de tous les métaux, sont cependant les plus mauvais conducteurs de ce fluide. *Children* a conclu de quelques expériences faites avec une très-grande pile électrique, que la propriété conductrice de l'électricité se comporte à peu près, dans les métaux, comme leur faculté conductrice du calorique. Nous avons vu que l'électricité, en se déchargeant, ne produit de la lumière et de la chaleur que quand la masse du corps conducteur est trop peu considérable, et que ce corps met ainsi obstacle à son passage. Par conséquent, si deux fils de métaux différents, mais d'égale grosseur, sont échauffés à des degrés différents par la décharge d'une même quantité d'électricité, il semble résulter de là que le métal qui s'échauffe le plus est moins bon conducteur que l'autre. *Children* croit avoir trouvé que les métaux suivants doivent, par rapport à leur faculté conductrice de l'électricité, être classés dans l'ordre suivant : argent, zinc, or et cuivre. *H. Davy* a remarqué que cette faculté change avec la température, dont l'élévation la diminue et l'abaissement l'augmente. Lorsque, par exemple, un fil métallique rougit à l'air, par la décharge d'une forte pile électrique, il ne peut plus décharger toute la masse d'électricité contenue dans cette pile; si on le fait ensuite passer à travers de l'huile, de l'alcool, de l'eau, en un mot, à travers un milieu capable de le refroidir, il cesse d'être rouge, et décharge alors complètement la pile. *Davy* explique par là une expérience fort intéressante qu'il a faite : On place dans un circuit électrique un fil de platine long de quatre à six pouces, et assez mince pour que l'électricité qui le traverse le fasse rougir dans toute sa longueur; on en expose alors une partie à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, de manière à la porter au rouge blanc : à l'instant même, le reste du fil se refroidit jusqu'au-dessous de la température du rouge visible. Si, au contraire, on applique un morceau de glace à un point quelconque du fil rouge, ou qu'on y dirige un courant d'air froid, toutes les autres parties de ce fil deviennent instantanément beaucoup plus chaudes, et passent du rouge incandescent au rouge blanc. Pour déterminer la différence de la faculté conductrice de quelques

métaux, *Davy* prit des fils de mêmes dimensions, et chercha combien de couples d'une forte pile électrique ils pouvaient décharger, de manière à ne produire aucun effet sensible dans un appareil propre à décomposer l'eau. Il trouva que le fer en pouvait décharger complètement six, le platine onze, l'étain douze, le cuivre et le plomb cinquante-six, et l'argent soixante-cinq; ce qui permet d'établir l'ordre dans lequel ils conduisent l'électricité. Mais la chaleur excitée dans les mauvais conducteurs ne permet pas de calculer exactement la faculté conductrice relative. *Davy* a trouvé, en outre, que dans chaque métal cette faculté est proportionnelle à la masse du métal, mais qu'elle ne l'est point à sa surface, et qu'elle est en raison inverse de la longueur du morceau servant de conducteur. Ainsi, par exemple, lorsqu'un fil de platine épais de $\frac{1}{20}$ de pouce, et long de six pouces, déchargeait dix couples de plaques, vingt couples étaient déchargées par un fil long de trois pouces et ayant la même épaisseur. Si une certaine longueur d'un fil métallique décharge un certain nombre de couples d'une pile électrique, un fil de même longueur, mais six fois plus pesant, ou, ce qui revient au même, six de ces fils, en déchargeront un nombre six fois plus considérable. *Davy* a essayé de déduire de ces faits une autre méthode pour découvrir les différences dans la faculté conductrice de l'électricité de divers métaux : il a pris pour cela des fils métalliques de même épaisseur, et mesuré la longueur de chacun, qui était strictement nécessaire pour décharger complètement la même pile électrique. De cette manière, il a trouvé les longueurs proportionnelles suivantes :

Argent.....	60
Cuivre.....	55
Or.....	40
Plomb.....	38
Platine.....	10
Palladium.....	9
Fer.....	8

nombre qui expriment par conséquent la faculté conductrice relative de ces métaux.

Becquerel a découvert depuis, par des expériences dans lesquelles il s'est servi, pour mesurer la faculté conductrice de différents corps, d'une aiguille aimantée renfermée dans un multipli-

cateur électromagnétique, qu'il faut, pour que des fils d'un même métal aient la même faculté conductrice, que le rapport de la longueur au diamètre soit le même dans tous; ce qui est précisément, quant au fond, le résultat auquel était arrivé *Davy*. Mais pour ce qui concerne l'inégalité de faculté conductrice, à grosseur égale des fils de métaux différents, il a obtenu des résultats qui diffèrent de ceux de *Davy*, savoir :

Cuivre.....	100
Or.....	93,60
Argent.....	73,60
Zinc.....	28,50
Platine.....	16,40
Fer.....	15,80
Étain.....	15,50
Plomb.....	8,30
Mercure.....	3,45
Potassium.....	1,33

D'après les expériences de *Pouillet*, la faculté conductrice relative des métaux suivants pour l'électricité peut être exprimée par les nombres placés à côté des noms de ces métaux.

Argent (avec 0,014 de cuivre).	860
Cuivre.....	730
Argent (avec 0,052 de cuivre).	656
Or pur.....	623
Argent (avec 0,2 de cuivre)...	569
Cuivre affiné.....	224
Laiton.....	194
Fer.....	121
Or (à 18 carats).....	109
Platine.....	100

Au reste, *Peltier* a fait voir que de légères différences dans l'état moléculaire des métaux produisent aussi des différences dans la faculté de conduire l'électricité. Le cuivre est meilleur conducteur après avoir été complètement rougi au feu. L'acier conduit mieux l'électricité avant qu'après la trempe.

Quant à l'inégale faculté des métaux de conduire le calorique, j'en ai déjà parlé à l'article *Calorique*. (Voy. tome I, page 45.)

6° La *malléabilité* et la *ténacité*. Ces propriétés n'appartiennent point à tous les métaux. Quelques-uns se brisent sous le marteau et se réduisent en poudre; d'autres sont malléables jusqu'à un certain degré; mais lorsque l'on continue à les forger, ils se fendillent: si alors on les fait rougir, on peut ensuite les forger de nouveau. On attribue ce phénomène à ce que les molécules qui étaient sur le point d'être détachées les unes des autres par l'action du marteau, s'agglutinent de nouveau sous l'influence de la chaleur rouge. Pendant qu'on forge un métal, il acquiert plus de densité, de la chaleur se développe, et son poids spécifique augmente. On peut, par certains procédés, forger un clou de fer de manière à le faire rougir.

Autrefois on partageait les métaux, d'après leur malléabilité, en métaux *parfaits*, qui se laissent forger, et *demi-métaux*, qui se brisent sous le marteau; mais nous avons changé ces expressions contre celles de *malléables* et *cassants*. Les métaux malléables se font remarquer par leur *ténacité*, qui fait qu'une force très-considérable est nécessaire pour séparer, par voie d'arrachement, leurs molécules les unes des autres. A l'égard de la *ténacité*, ils se rangent dans l'ordre suivant : fer, cuivre, platine, argent, or, étain, zinc, plomb.

7° La *mollesse*. La plupart des métaux sont mous jusqu'à un certain point. Cette propriété, jointe à leur *ténacité*, explique comment on parvient à les tirer en fils. C'est à elle aussi qu'ils doivent la faculté de recevoir les impressions d'autres corps plus durs. Cependant, il est des composés métalliques qui ne le cèdent à nul autre corps en dureté; tels sont, par exemple, le carbure de fer (acier, fonte blanche), et le phosphore de cuivre.

Telles sont les propriétés qui constituent les caractères extérieurs ou physiques de tous les métaux.

Les propriétés *chimiques* qui appartiennent à tous les métaux sont de pouvoir se combiner, 1° avec l'oxygène, 2° avec les corps combustibles non métalliques (métalloïdes); 3° de pouvoir se combiner les uns avec les autres; 4° enfin, de ne pouvoir s'unir à des corps oxydés sans avoir été eux-mêmes préalablement combinés avec de l'oxygène. C'est ce défaut d'affinité entre les métaux et les corps oxydés qui fait que, quand on fond les premiers dans des creuset sd'argile avec des flux terreux ou avec du verre, ils prennent une surface convexe, ou forment des grains arrondis lorsqu'ils

sont en petite quantité. Mais, avant d'approfondir les propriétés chimiques des métaux, je dois dire d'abord quels sont leurs noms et comment on les divise.

Lorsqu'on eut appris à connaître les radicaux des terres et des alcalis, on crut d'abord devoir les séparer des métaux proprement dits, parce qu'ils sont plus légers et plus combustibles que tous les corps qu'on connaissait jusqu'alors. Mais, malgré les avantages que présenterait une pareille méthode sous le rapport de la commodité, elle ne serait point naturelle appliquée à ces radicaux métalliques. On ne peut donc admettre cette division que pour les différences caractéristiques des métaux oxydés, qu'on partage en alcalis, terres et oxydes métalliques. Nous y sommes habitués, et y renoncer serait plutôt porter le désordre dans la science que d'en rendre l'étude plus facile. Cependant, cette division est purement arbitraire; car il n'y a pas de limite naturelle entre ces trois classes de métaux oxydés. Nous verrons qu'on ne peut point fixer de ligne de démarcation bien précise entre les terres et les alcalis; ce qui a même déterminé quelques chimistes à ranger certaines terres dans le nombre des alcalis. On trouva de même, dans la série suivante, qu'il n'y a point non plus de limite tranchée entre les terres et les oxydes métalliques, par exemple, entre l'alumine, la zirconie, l'acide silicique, l'acide tantalique, l'acide titanique, l'oxyde stannique, l'acide antimonique, ou entre l'alumine, la glucyne, l'yttria, l'oxyde cérique, l'oxyde plombique. Celui qui connaît déjà les propriétés de ces corps trouvera qu'on passe d'une classe à l'autre par des nuances si peu sensibles, qu'il est impossible d'apercevoir de limite naturelle entre elles.

Nous traiterons ici des métaux dans deux sections, comprenant : 1^o l'une, les *radicaux des alcalis et des terres*; l'autre, les *radicaux des oxydes proprement dits et des acides métalliques*. Les premiers se distinguent par leur plus grande légèreté. La plupart sont plus légers ou à peine plus pesants que l'eau, et tellement combustibles, qu'ils la décomposent à la température ordinaire de l'air. On leur donne des noms dérivés de ceux de leurs oxydes : *potassium, sodium, lithium, ammonium, baryum, strontium, calcium, magnésium, aluminium, glucynium, yttrium, zirconium, thorium*.

Parmi ces métaux, je décrirai en outre un corps composé qui possède la plupart des propriétés des métaux, et qu'on appelle

ammonium. L'ammonium est formé d'un alcali appelé ammoniaque, qui est, par rapport à l'ammonium, ce que les autres alcalis sont par rapport à leurs radicaux métalliques.

La seconde section se subdivise à son tour en deux classes.

Dans la 1^{re} classe sont rangés les *métaux électronégatifs*, c'est-à-dire ceux qui, en se combinant avec l'oxygène, ont plus de tendance à former des acides qu'à produire des bases salifiables. Ce sont le *sélénium*, l'*arsenic*, le *chrome*, le *vanadium*, le *molybdène*, le *tungstène*, l'*antimoine*, le *tellure*, le *tantale* et le *titane*.

La 2^e classe comprend les *métaux électropositifs*, qui jouent de préférence le rôle d'élément électropositif dans les combinaisons salines. Ce sont l'*or*, l'*osmium*, l'*iridium*, le *platine*, le *rhodium*, le *palladium*, l'*argent*, le *mercure*, l'*urane*, le *cuivre*, le *bismuth*, l'*étain*, le *plomb*, le *cadmium*, le *zinc*, le *nickel*, le *cobalt*, le *fer*, le *manganèse*, le *cérium*, le *lanthane*, le *didyme*.

Les métaux compris dans ces deux subdivisions ont tous un poids spécifique quatre fois au moins supérieur à celui de l'eau. Très-peu d'entre eux s'oxydent, aux dépens de l'air ou de l'eau, à la température ordinaire de l'atmosphère. Leurs oxydes sont réductibles par la poudre de charbon, avec le secours d'une température suffisamment élevée. Le potassium les réduit à une très-douce chaleur.

Métaux et oxygène.

J'ai déjà dit, à l'article *Oxygène*, que les corps combustibles se combinent avec l'oxygène dans des proportions différentes, et j'ai profité de cette occasion pour déterminer ce qu'on doit entendre par degrés différents d'oxydation et d'acidification. Les métaux s'éloignent beaucoup les uns des autres, sous le rapport de leur affinité pour l'oxygène; ils en absorbent des quantités très-différentes, et exigent, pour se combiner avec lui, des températures qui ne sont pas les mêmes. Quelques-uns s'oxydent immédiatement à l'air libre, même par un froid rigoureux. Tels sont, par exemple, le potassium et le manganèse; d'autres s'oxydent avant de commencer à rougir, comme le plomb, le zinc et l'étain; d'autres encore, tels que l'or, l'argent et le platine, ne peuvent point s'oxyder aux dépens de l'air. Suivant les expériences soignées de *de Bonsdorff*, aucun métal, pas même le potassium ni le manganèse, ne s'oxyde

dans un air parfaitement sec et exempt de gaz acide carbonique et d'autres mélanges étrangers. Il faut toujours quelque matière étrangère pour amener la combinaison du métal avec l'oxygène, de même qu'il faut un acide pour déterminer l'oxydation du zinc ou du fer aux dépens de l'eau. L'humidité de l'air suffit pour provoquer l'oxydation du potassium et du sodium, mais non pour déterminer celle du manganèse, qui se conserve dans un air saturé d'humidité (1), pourvu que celui-ci soit exempt de gaz acide carbonique, dont la présence dans l'air sollicite principalement l'oxydation des métaux, par suite de la formation d'un carbonate. Le mélange d'autres gaz acides se montre encore bien plus efficace. A des températures élevées, cette influence étrangère n'est pas nécessaire. La plupart des métaux s'oxydent facilement à la chaleur rouge, lors même que l'air ne contient ni gaz aqueux ni gaz acide carbonique, ce que démontre la méthode pour extraire le nitrogène de l'air, introduite par *Brunner*. Ce mode d'oxydation des métaux peut être souvent employé avantageusement en petit dans des expériences chimiques délicates.

La plupart des métaux sont oxydables par la *voie humide*. Dans l'eau pure privée d'air, les métaux alcalins s'oxydent avec dégagement de gaz hydrogène. L'eau aérée oxyde la plupart des métaux qui n'ont pas le pouvoir de décomposer l'eau. Pendant cette action, l'oxygène de l'air contenu dans l'eau est continuellement remplacé par l'oxygène de l'atmosphère en contact avec l'eau. Certains métaux s'oxydent aux dépens de l'eau, lorsqu'on y ajoute un acide dont l'affinité pour l'oxyde augmente celle du métal pour l'oxygène, ainsi que je l'ai déjà dit tome I, page 158, à l'occasion de la préparation du gaz hydrogène au moyen du zinc et de l'acide sulfurique. Les alcalis caustiques ont la même action que les acides, dans les cas où l'oxyde du métal est soluble dans la liqueur alcaline. C'est pourquoi le zinc donne de l'hydrogène avec de l'eau mêlée soit d'un alcali caustique, soit d'un acide; et le dégagement d'hydrogène dure jusqu'à ce que l'alcali ou l'acide soit saturé par l'oxyde zincique. Si, au contraire,

(1) Je dois ici rappeler que le manganèse peut très-bien se conserver, si, pendant sa réduction, il a pu se combiner avec du silicium, et qu'il est même plus difficilement attaqué par les acides; mais que le manganèse pur, s'il est conservé dans un vase mal fermé, se transforme en très-peu de temps en oxyde manganoso-manganique. On ne sait pas de quelle qualité était le métal avec lequel *de Bonsdorff* a fait ses expériences.

l'oxyde métallique n'a pas de tendance à se combiner avec l'alcali, l'action électrique de celui-ci sur le métal empêche son oxydation aux dépens de l'air dissous dans l'eau.

Le courant électrique oxyde la plupart des métaux aux dépens de l'eau, lorsque ces métaux constituent le conducteur positif du courant, ainsi que je l'ai déjà dit dans le tome I, à l'article *Pile électrique*.

La plupart des métaux sont oxydés par l'acide nitrique, surtout lorsque celui-ci n'est pas extrêmement concentré, et qu'il contient en même temps un degré inférieur d'oxydation du nitrogène, comme j'en ai fait mention dans la description de cet acide. Quelques métaux, qui ne sont pas oxydés aux dépens de l'acide nitrique, peuvent être attaqués par un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, ou être transformés en chlorides par l'eau régale, et, dans cet état, précipités sous forme d'oxydes par un alcali. Dans cette action, le radical de l'alcali se combine avec le chlore, pendant que le métal dissous s'unit à l'oxygène de l'alcali. L'iridium, l'osmium (lorsqu'ils sont exposés à la chaleur rouge), le chrome, le tantale, le titane et le zirconium, ne peuvent pas être ainsi combinés avec le chlore, et ils ne sont pas davantage attaqués par l'acide nitrique. Mais plusieurs d'entre eux peuvent s'unir au chlore lorsqu'on les traite par l'acide fluorhydrique, soit seul, soit mêlé d'acide nitrique; et on peut ensuite les précipiter à l'état d'oxydes au moyen d'un alcali. L'iridium et le rhodium ne peuvent pas être convertis en oxydes par la voie humide.

Dans ces opérations, il ne se produit en général que l'oxyde le plus basique des métaux; mais cet oxyde, une fois précipité par un alcali, peut ensuite être suroxydé par la voie humide, lorsqu'on le réduit avec l'eau en une bouillie peu épaisse, et qu'on y fait arriver du gaz chlore: celui-ci transforme une partie du métal en chlorure, pendant qu'une autre partie de l'oxyde prend l'oxygène expulsé par le chlore, et forme ainsi un oxyde plus élevé, qui, dans la plupart des cas, est un suroxyde.

Par la *voie sèche* on a, outre la calcination à l'air, plusieurs méthodes pour combiner les métaux avec l'oxygène, soit directement, soit indirectement, en les changeant d'abord en chlorures, d'où l'on précipite ensuite les métaux à l'état d'oxydes au moyen des alcalis. Ces méthodes sont :

a. La fusion avec le nitrate ou le chlorate potassique. Comme

ce mode d'oxydation se fait brusquement, on a l'habitude de broyer le métal pulvérisé et mêlé à un de ces deux sels avec 12 à 20 fois son poids de carbonate sodique, et de chauffer ensuite le mélange dans un creuset. La combustion se fait lentement et sans projection; puis l'oxyde métallique est séparé en dissolvant la masse saline dans l'eau. Cependant, cette méthode n'est pas applicable aux métaux susceptibles de se convertir en acides, parce que ceux-ci s'unissent à l'alcali et se dissolvent.—Lorsqu'on opère en grand et qu'on ne tient aucun compte de la projection pendant la combustion, on mêle un métal ou un sulfure métallique avec la quantité de salpêtre nécessaire à l'oxydation, et on jette le mélange par petites portions dans le creuset, dont le fond a été préalablement chauffé au rouge.

b. La fusion avec l'hydrate potassique ou sodique. Par ce procédé, le métal s'oxyde, soit aux dépens de l'eau d'hydratation (ce qui cependant n'a lieu que pour les métaux dont l'affinité pour l'oxygène est assez grande pour décomposer l'eau), soit aux dépens de l'air. Par une chaleur rouge prolongée avec l'alcali, celui-ci absorbe l'oxygène de l'air et se change en suroxyde, en abandonnant une quantité correspondante d'eau. Le métal réduit le suroxyde formé à la surface à l'état d'alcali anhydre, qui se change de nouveau promptement en suroxyde. L'oxydation continue ainsi, de manière qu'à la fin le métal peut être converti en un suroxyde qui cristallise pendant le refroidissement, et peut s'obtenir sous forme cristalline lorsqu'on dissout ensuite l'alcali dans l'eau.

c. La fusion avec le bisulfate potassique. Le métal s'oxyde, à la chaleur rouge, aux dépens de l'acide sulfurique, avec dégagement de gaz acide sulfureux; l'action continue jusqu'à ce que, ou tout le métal soit oxydé, ou que la matière soit changée en un sel double de sulfate potassique et de sulfate métallique. L'oxyde métallique peut être ensuite séparé en traitant le sel par un alcali.

d. Les métaux peuvent aussi être oxydés aux dépens d'autres métaux. Mais, dans ce cas, on n'obtient un produit pur que lorsqu'on emploie l'oxyde mercurique comme moyen d'oxydation; car, par une application de chaleur suffisante, le mercure réduit se sublime, et l'excès d'oxyde mercurique se décompose en oxygène et en métal, qui tous deux se volatilisent.

e. Les métaux qui ne sont pas susceptibles de se combiner avec

le chlore par la voie humide, peuvent être combinés avec ce corps par la voie sèche. A cet effet, on les mêle avec une quantité suffisante de chlorure potassique ou sodique, et on chauffe le mélange jusqu'à une faible chaleur rouge, dans un tube de porcelaine ou dans une boule de verre, pendant qu'on y fait arriver du gaz chlore sec. Il se forme ainsi un chlorure double, qui, après que tout le métal s'est uni au chlore, est refroidi et dissous dans l'eau. De cette solution l'oxyde métallique est précipité par un alcali, dont l'oxygène se combine avec le métal, et dont le radical s'unit au chlore. Dans ce cas, la combinaison du métal avec le chlore est déterminée par l'affinité du chlorure alcalin pour le chlorure métallique.

Nous indiquerons plus bas plusieurs autres procédés d'oxydation spéciaux, applicables à certains métaux.

Un métal combiné avec de l'oxygène a perdu son éclat métallique; il est converti en un corps terreux, blanc, ou parfois coloré. Dans cet état, il ressemble à une terre; aussi les anciens chimistes lui donnaient-ils le nom de *chaux métallique*, par une sorte de pressentiment de l'identité de composition entre les terres et les oxydes métalliques.

Il existe quelques métaux auxquels nous ne connaissons qu'un seul degré d'oxydation; mais la plupart en ont deux, et quelques-uns davantage. Quelquefois tous les degrés d'oxydation sont susceptibles de se combiner avec les acides, et de former des sels. C'est ce qui arrive, par exemple, au fer et à l'étain. Souvent il n'y a que le plus bas degré de tous qui possède cette propriété, et les autres peuvent se combiner avec les bases salifiables: le chlorôme et l'antimoine sont dans ce cas. Enfin, il en est dont tous les degrés d'oxydation du métal ont les caractères des acides: l'arsenic en fournit un exemple.

Les oxydes métalliques se combinent entre eux. Les combinaisons des oxydes électropositifs, ou des oxybases, avec les oxydes électronégatifs, ou les oxacides, constituent les *oxysels*, dont je donnerai la description détaillée en traitant de tous les sels. Mais des oxydes qui tous deux sont manifestement électropositifs peuvent aussi se combiner entre eux, comme, par exemple, l'oxyde plombique avec la chaux, l'oxyde cuivrique avec la potasse, par la fusion, etc. Nous ne rangeons pas ces composés-là au nombre des sels proprement dits, quoique leur existence repose sur la

même opposition, plus faible seulement. Je décrirai ceux que l'on connaît, à l'occasion de leurs éléments, dans l'ordre où ils se succèdent.

L'eau se combine aussi avec les oxydes métalliques. Ces combinaisons portent le nom d'*hydrates*. Comme c'est le plus ordinairement à l'état hydraté que l'on manie plusieurs des plus fortes oxybases, je ne décrirai point les hydrates parmi les sels, mais à la suite des bases elles-mêmes. L'eau est retenue avec une telle force par les bases salifiables les plus puissantes, qu'elle n'est pas chassée par le feu. D'autres la laissent échapper à une chaleur médiocre, et quelques-unes la perdent même quand on les fait bouillir dans l'eau. Plusieurs ne se combinent point avec l'eau. Les hydrates s'unissent bien plus facilement avec d'autres corps que les bases salifiables anhydres. Ordinairement l'eau se combine avec les oxydes dans une proportion telle, que tous les deux contiennent une égale quantité d'oxygène; cependant on rencontre aussi, quoique plus rarement, d'autres proportions.

Les métaux oxydés peuvent, par différents moyens, être privés de leur oxygène, et ramenés, ou, comme on dit, *réduits* à l'état métallique.

Les oxydes de quelques métaux sont décomposés par la chaleur rouge; l'oxygène s'échappe sous forme de gaz, et le métal reste pur. On appelle les métaux qui sont dans ce cas *métaux nobles*, parce qu'ils n'éprouvent aucune perte quand on les travaille au feu. De ce nombre sont l'or, le platine, l'argent et l'iridium. D'autres s'oxydent à une certaine température, et dégagent de l'oxygène à une température plus élevée, comme le palladium, le rhodium, le mercure, le nickel et le plomb. On prétend que les métaux nobles peuvent être oxydés par de fortes décharges électriques. *Van Marum* a fait des expériences à ce sujet avec la machine électrique de *Teyler*. Il a trouvé que des fils déliés de platine, d'or, d'argent, et de plusieurs autres métaux, étaient réduits en poussière, et volatilisés par des commotions électriques très-violentes. La fine poussière que l'air laissa déposer ensuite, fut considérée comme un oxyde. Quoiqu'on ne puisse pas nier que la poussière métallique n'ait pu, pendant le refroidissement, acquérir une température favorable à l'oxydation, et se convertir, dans cet état de division extrême, en oxyde, cependant les mêmes phénomènes ont lieu lorsque le métal, réduit en poussière par

l'électricité, est entouré de gaz hydrogène. Au reste, l'or et le platine ont si peu d'affinité pour l'oxygène, qu'ils ne s'oxydent même pas au pôle positif de la pile électrique, et qu'ils ne se dissolvent dans la liqueur qu'autant qu'ils sont entourés d'un liquide contenant de l'acide chlorhydrique.

On peut, ainsi que nous l'avons dit, exécuter la réduction de plusieurs manières différentes. Les métaux nobles se réduisent quand on chauffe leurs oxydes jusqu'au rouge; l'oxygène s'échappe alors sous forme de gaz. Au contraire, les oxydes des métaux non nobles ont besoin qu'on ajoute un corps dont l'affinité pour l'oxygène soit supérieure à la leur. Voilà pourquoi on les mêle avec de la poudre de charbon, et on expose le mélange à la chaleur nécessaire pour fondre le métal; le charbon s'empare de l'oxygène de l'oxyde, et produit du gaz acide carbonique ou du gaz oxyde carbonique, et souvent un mélange des deux, suivant que le charbon est employé en excès, ou que le métal cède plus ou moins facilement son oxygène. On opère ordinairement cette réduction dans des creusets de Hesse renversés l'un sur l'autre, et lutés ensemble au moyen d'un mélange d'argile réfractaire calcinée et non calcinée. Quelquefois on place dans le creuset un charbon qui le remplit, et dans lequel on a ménagé un trou pour la masse qu'on veut réduire, et après l'introduction de laquelle on ferme ce trou avec un bouchon de charbon. Dans d'autres circonstances, on garnit l'intérieur du creuset d'une couche épaisse d'un mélange d'argile, de sable et de poudre de charbon : c'est ce qu'on appelle *la brasque* d'un creuset. Une chose importante, dans ce cas, c'est d'ajouter un flux, dont on couvre l'oxyde et la poudre de charbon dans le creuset. On se sert, en guise de flux, d'un verre pur, exempt de métal, et seul ou mêlé avec du spath-fluor. Le borax peut également être employé. Cette masse entre ordinairement en fusion avant que la réduction ait commencé, de manière que les molécules métalliques sont entourées et couvertes par elle au moment de leur réduction. Le mouvement que les gaz qui se dégagent pendant l'opération impriment au flux, fait que les molécules se rencontrent et qu'elles se réunissent en un grain plus gros, que le verre liquide garantit de l'action de l'air qui s'introduit par les pores du creuset. Sans un pareil flux, on trouverait les grains métalliques épars et souvent ternis à la surface. Quand on retire le creuset du feu, on lui imprime d'ordinaire un ou deux petits

chocs, afin que les grains métalliques qui pourraient être épars dans le flux se rassemblent. Quelques métaux exigent une très-forte chaleur pour être réduits et fondus, et la plupart se réduisent longtemps avant d'entrer en fusion. Le culot métallique qu'on obtient était appelé *régule* par les anciens chimistes; de là l'expression de *régulin*, qui veut dire *métallique*. Il est rare que le métal soit pur quand on opère la réduction avec la poudre de charbon; fréquemment il contient du charbon, du silicium, ou même du bore, si l'on s'est servi de borax. Quand on veut l'avoir aussi pur que possible, il faut ne mettre que la quantité de charbon strictement nécessaire pour le réduire, ou même un peu moins. Si l'on connaît la proportion d'oxygène que contient l'oxyde, elle sert à déterminer celle de charbon qu'on doit employer. 100 parties d'oxygène en exigent 75,12 de charbon pour produire du gaz oxyde carbonique. Cependant, on ne doit jamais perdre de vue, à cet égard, qu'il se forme une certaine quantité d'acide carbonique au premier moment de l'action de la chaleur, et que les métaux qui ont peu d'affinité pour l'oxygène donnent beaucoup de cet acide; en sorte qu'ils ont besoin d'une moins grande quantité de charbon pour se réduire. La réduction s'opère communément dans un fourneau destiné à cet usage, qu'on appelle forge, et où la chaleur est accrue par l'action d'un soufflet. Le charbon de bois donne moins de chaleur que celui de terre, et la plus forte chaleur est celle qu'on produit avec de la houille calcinée (coke), dans une forge où l'air du soufflet arrive par huit ouvertures pratiquées sur un plan horizontal dans les parois du fourneau. (Pour plus de détails, voyez l'article *Fourneau*, dans le dernier volume.) Elle exige des creusets d'une argile très-réfractaire; car ordinairement les creusets de Hesse ne tardent pas à fondre.

On peut aussi, dans l'opération de la réduction, remplacer le charbon par un métal dont l'affinité pour l'oxygène soit supérieure à celle du métal qu'on se propose de réduire; mais alors le métal réduit contient toujours une certaine quantité de celui qu'on emploie pour opérer la réduction. Le métal qu'il convient le mieux de faire servir à ce genre de réduction est le potassium, qu'on enlève ensuite au moyen de l'eau, laquelle l'oxyde et le dissout, laissant le métal réduit sous la forme d'une masse poreuse, ou même à l'état pulvérulent.

Il arrive quelquefois qu'un métal qui, à de basses températures, a moins d'affinité pour l'oxygène que n'en possède un autre, surpasse, au contraire, celui-ci dans son affinité, à une température plus élevée. Ce cas a lieu quand le second métal est volatil à une haute température. Ainsi, l'oxyde ferreux est réduit par le potassium à une très-faible chaleur, tandis que la potasse est réduite par le fer à la chaleur nécessaire pour liquéfier la fonte, circonstance dans laquelle le potassium mis à nu se volatilise et se sublime à l'état métallique.

Souvent on se sert du gaz hydrogène pour réduire les oxydes métalliques, ainsi qu'il en a été déjà fait mention à propos de la description de l'hydrogène, dans le tome I, page 158. Mais comme la réduction par l'hydrogène exige une chaleur si forte que le verre n'y résiste pas et s'y ramollit, on place l'oxyde sur un vaisseau de porcelaine étroit, long, presque naviforme, qu'on introduit dans un tuyau de porcelaine traversant un fourneau convenable; on y soumet l'oxyde à la chaleur rouge la plus intense, pendant qu'on y fait arriver de l'hydrogène sec. En opérant sur de grandes quantités d'oxyde, on en remplit la partie du tube qui peut être suffisamment chauffée. Pendant la réduction dans un tuyau de porcelaine, il se présente une difficulté: si l'on ferme, avec un bouchon de liège muni du tube à dégagement, l'ouverture par laquelle le gaz se dégage, il s'accumulera de l'eau dans la partie refroidie du tube au-devant du bouchon de liège, de manière qu'on ne pourra pas voir si la réduction est achevée, et si la formation d'eau a cessé. Il vaut donc mieux attacher autour de l'ouverture du tuyau un tube conique de caoutchouc, et fixer au bout plus étroit de celui-ci un tube de verre. Si l'on donne alors au tuyau de porcelaine une position inclinée dans le fourneau, l'eau qui se condense coulera dans le tube de caoutchouc, et de là directement par le tube de verre incliné. Dès que celui-ci est devenu sec le dernier, l'opération est terminée, et on laisse ensuite le métal refroidir dans le courant de gaz hydrogène. Il est inutile de rappeler que, pour les métaux fusibles à la chaleur de réduction, il faut toujours employer un vase naviforme, où ils se maintiennent fondus.

La plupart des métaux dont les oxydes sont réductibles par l'hydrogène, s'obtiennent aussi par la distillation sèche de leurs oxalates. Dans cette opération, il se dégage du gaz acide carbo-

nique avec ou sans vapeurs aqueuses, et le métal reste à l'état pulvérulent.

Les oxydes métalliques peuvent être réduits de diverses manières, même sans l'intervention du feu. Le courant électrique est, ainsi que je l'ai déjà dit à l'occasion des effets chimiques de l'électricité, le moyen de réduction le plus énergique; il n'y a pas d'oxyde métallique qui ne soit réduit par ce moyen, et le métal se dépose au pôle négatif, si le courant est suffisamment intense et que toutes les précautions soient bien observées. Même des courants extrêmement faibles occasionnent (en opérant à l'abri de l'influence de l'air pendant longtemps, par exemple, pendant quelques mois) la réduction de corps qui, d'ailleurs, sont très-difficiles à produire. Dans les réductions lentes, au moyen d'un faible courant électrique, le métal réduit se prend ordinairement en cristaux. Ces réductions au moyen d'un courant électrique s'effectuent également lorsque le métal est combiné avec du soufre ou avec du chlore, et que le composé se trouve dissous dans le liquide que traverse le courant électrique.

La réduction à l'aide d'un courant électrique a reçu dans les arts des applications qui méritent d'être ici mentionnées. Ces applications consistent dans les couches de quelque métal noble, dont on recouvre des métaux moins nobles; tels sont la dorure, l'argenterie, le platinage, et ce qu'on a appelé la galvanotypie. Pour ce qui concerne la dorure, on a trouvé qu'elle réussit moins bien en employant des solutions d'oxysels ou des chlorides, parce que, dans ce cas, la pellicule de métal réduit ne s'applique pas bien solidement, tandis que la dorure réussit parfaitement en se servant d'une solution saturée de sulfure aurique dans du sulfure potassique. Au reste, par ce même procédé on peut recouvrir un métal noble d'une couche d'autre métal, par exemple, d'étain ou de zinc; mais ceci est sans intérêt pour les arts. Lorsqu'on veut plater, dorer ou argenter un morceau de métal, on le fait communiquer avec le pôle négatif d'une pile de force modérée, et on le plonge ensuite dans la solution d'un cyanure double, composé de cyanure potassique et de cyanide platinique, aurique ou argentique, en même temps qu'on tient dans cette solution un morceau de platine, d'or ou d'argent, mis en communication avec le pôle positif de la pile. Le métal négatif se recouvre alors d'une couche de platine, d'or ou d'argent, dont l'épaisseur dépend de la

durée de la réduction. Dans cette opération, le fragment métallique positif se dissout dans la même proportion qu'il se dépose au côté négatif, de manière que la solution reste non altérée, et peut être ainsi employée indéfiniment. — Ce procédé de dorure, d'argenture, etc., à l'aide d'une réduction électrique, fut d'abord appliqué dans les arts par *Aug. de la Rive*, et a été ensuite perfectionné par *Elkington* et *Ruolz*. Il a offert tant d'avantages, qu'il a presque entièrement remplacé les méthodes ordinaires de dorure et d'argenture.

Une autre application technique de la réduction par l'électricité, c'est la galvanotypie ; elle consiste à prendre les empreintes de plaques gravées, de médailles, etc., qu'on fait servir de conducteur négatif dans la solution d'un sel cuivrique ou argentique, mais dont la surface a été préalablement frottée avec un linge imbibé d'huile ou de graisse, puis desséchée, afin que le métal qui se précipite ne reste pas adhérent au modèle. On laisse agir le courant électrique jusqu'à ce que le métal réduit forme une couche suffisamment épaisse et homogène, que l'on enlève ensuite, et qui rend parfaitement tous les contours du modèle. Cette couche étant ensuite employée en guise de modèle, on obtient une image en relief. L'application qu'on en peut faire pour copier des plaques gravées, des dessins tracés à la plume avec un vernis conducteur sur des plaques de cuivre, des médailles, etc., est susceptible de recevoir un grand développement. Cette application de la réduction électrique a été découverte par *Jacobi*, et a ensuite reçu plus d'extension entre les mains de *de Kobell*, de *Hoffmann*, et de plusieurs autres ; mais la description des détails techniques est tout à fait en dehors de mon but.

Même sans la disposition qui produit un courant électrique déterminé, on peut réduire les métaux de leurs dissolutions au moyen d'autres métaux ayant une plus grande affinité pour le dissolvant. Cependant, il se produit alors une quantité infinie de petits courants électriques dans toutes les directions, entre le métal réductif et le métal réduit. Lorsqu'on plonge dans la dissolution d'un sel métallique un autre métal ayant plus d'affinité pour l'oxygène que celui qui est dissous, celui-ci se précipite à l'état métallique. Un léger excès d'acide accélère singulièrement cette action. Cependant les métaux qui ont plus d'affinité pour l'oxygène que n'en a l'hydrogène, ne peuvent être

réduits de cette manière que par l'addition d'une certaine quantité de potassium ou de sodium. Nous nous servons ordinairement du fer ou du zinc pour opérer les réductions, parce que ce sont, parmi les métaux communs, ceux qui ont le plus d'affinité pour l'oxygène et pour les acides. Mais les métaux en général peuvent se réduire réciproquement, comme le montre la série suivante, dans laquelle chaque métal est réductible par celui qui vient après : or, argent, mercure, bismuth, cuivre, étain, zinc. Il faut cependant se rappeler que le métal qui précipite ne se maintient parfaitement pur qu'autant qu'il se trouve seul dans la solution; et à mesure que le métal précipitant se dissout à la place du métal précipité, par l'influence du courant électrique, il est, en même temps que l'autre, plus ou moins réduit. La quantité n'en est sans doute pas très-grande, mais elle suffit pour salir le métal réduit. On peut s'en convaincre d'une manière évidente en fondant du chlorure argentique en un gâteau, en y plaçant un morceau de zinc, et en le recouvrant d'eau étendue d'une ou de deux gouttes d'acide chlorhydrique. Au bout de quelques heures, le chlorure argentique est réduit, et la solution renferme du chlorure zincique. Lorsqu'on ôte ensuite le zinc et qu'on verse de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique sur l'argent lavé avec un peu d'eau pure, on voit qu'il s'opère un violent dégagement de gaz hydrogène, parce que l'argent réduit était sali de zinc métallique, qui se dissout dans l'acide. Si la précipitation de l'argent se fait par le cuivre, on obtient de l'argent cuprifère, dont on ne peut enlever le cuivre par les acides; mais il faut employer pour cela d'autres opérations.

La plupart des métaux nobles sont réduits par les sels ferreux et stanneux; ces derniers se convertissent en sels ferriques ou stanniques, aux dépens de l'oxygène et de l'acide du métal noble, qui se précipite ainsi à l'état de poudre métallique. Les sels ferreux ont sur les sels stanneux cet avantage, que l'oxyde ferrique produit reste dissous dans l'acide avec lequel le métal réduit se trouvait combiné; le précipité est donc du métal pur, tandis que l'oxyde stannique, qui est peu soluble dans les acides, se précipite souvent avec le métal réduit. Des métaux difficiles à réduire de leurs dissolutions dans les acides sont, au contraire, très-faciles à retirer de leurs dissolutions dans les alcalis: c'est ce qui arrive, par exemple, au tungstène et à l'étain. Mais pour cela il faut que

le métal précipitant puisse, à l'état d'oxyde, se dissoudre dans le liquide alcalin.

Enfin, plusieurs métaux nobles sont réduits aussi par la lumière solaire. Dans un flacon de verre qui contient une dissolution neutre d'or, et qui est exposé aux rayons du soleil, la surface et le côté tourné vers la lumière se couvrent intérieurement d'une pellicule d'or, dont l'épaisseur augmente peu à peu. J'ai déjà parlé de cette propriété qu'a la lumière, et j'ai émis la conjecture qu'elle dépend peut-être d'une action électrique, attendu que l'électricité et la lumière se montrent partout ensemble.

La différence d'affinité avec laquelle les métaux retiennent les diverses proportions d'oxygène qui constituent leurs différents degrés d'oxydation, n'a pas encore été étudiée d'une manière spéciale. Tout ce que l'expérience nous apprend, c'est que l'affinité la plus énergique entre les éléments n'agit, ni au maximum, ni au minimum d'oxydation. Les sousoxydes se convertissent pour la plupart, par les moindres occasions, en métal et en oxyde d'un degré supérieur. Les suroxydes et quelques oxydes se réduisent également avec beaucoup de facilité en oxygène et en oxyde d'un degré inférieur. Le maximum d'affinité occupe donc quelque part un point intermédiaire.

Thenard a fondé, sur cette différence d'affinité des métaux pour l'oxygène, sa classification des métaux en sections ou groupes. C'est pourquoi des chimistes français parlent souvent de la première, de la quatrième, etc., section, sans indiquer aucun des métaux de la section citée; ils supposent donc cette classification, comme une idée fondamentale, gravée dans la mémoire du lecteur. Bien qu'une pareille classification soit, jusqu'à un certain degré, bien uniforme, par la raison qu'elle ne s'appuie pas sur les rapports généraux qui existent entre les propriétés des métaux d'une même section, elle a cependant une certaine valeur relativement à l'affinité de l'oxygène pour les métaux. C'est pour ce motif que je vais en faire ici mention, avec les rectifications que *Regnault* y a introduites.

Les métaux de la *première section* décomposent l'eau pure à la température ordinaire, en dégageant de l'hydrogène et formant des oxydes alcalins énergiques. Cette section comprend le potassium, le sodium, le lithium, le baryum, le strontium, le calcium et le magnésium. Ces métaux forment une section très-naturelle.

Les métaux de la *deuxième section* ne décomposent pas l'eau à 0° ni à quelques degrés au-dessus, mais ils brûlent dans le gaz aqueux à une température qui ne doit pas aller jusqu'au rouge. A l'état pulvérulent, et chauffés dans un point jusqu'à ce qu'ils prennent feu, ils continuent à brûler jusqu'à ce qu'ils soient complètement oxydés. Tels sont le glucynium, l'yttrium, l'aluminium, le zirconium, le thorium, le cérium, le manganèse et l'urane. La propriété qu'ont ces métaux de continuer à brûler après s'être allumés dans un point, repose sur ce qu'on ne les a obtenus qu'à l'état pulvérulent. En masses fondues, la plupart d'entre eux ne présenteraient peut-être pas cette propriété.

Les métaux de la *troisième section* sont oxydés à la chaleur rouge, tant à l'air que par le gaz aqueux, ainsi que par l'eau lorsque celle-ci est mêlée d'un acide. A cette section appartiennent le fer, le nickel, le cobalt, le zinc et le cadmium.

Les métaux de la *quatrième section* sont également oxydés à la chaleur rouge dans l'air et dans le gaz aqueux; mais ils ne le sont pas, par la voie humide, dans l'eau mêlée d'acide sulfurique. Ces métaux sont: l'étain, le tellure, l'antimoine, l'arsenic, le chrome, le vanadium, le molybdène, le tungstène, le tantale et le titane.

Les métaux de la *cinquième section* sont oxydés à la chaleur rouge dans l'air; mais ils ne le sont que peu ou presque pas du tout aux dépens du gaz aqueux. Tels sont le plomb, le bismuth, le cuivre et l'osmium.

La *sixième section* comprend ce qu'on appelle les métaux nobles, dont les oxydes perdent, à la chaleur rouge, leur oxygène, et laissent le métal réduit. Ces métaux sont le mercure, l'argent, le palladium, le rhodium, l'iridium, le platine et l'or.

Métaux et hydrogène.

Divers métaux électro-négatifs se combinent avec l'hydrogène pour former des gaz particuliers, dont deux, l'hydrogène sélé-nique et l'hydrogène tellurique, sont, sous tous les rapports, semblables au sulfide hydrique, et deux, l'hydrogène arsénique et l'hydrogène antimonique, ont de l'analogie avec le phosphore d'hydrogène.

Quant aux métaux électro-positifs, on n'en a jusqu'à présent découvert qu'une seule combinaison avec l'hydrogène, savoir, celle

du potassium. Mais il est probable qu'il en existe plusieurs, bien que nous n'ayons pas encore trouvé de méthode pour produire des composés de ce genre.

Métaux et nitrogène.

Les métaux sont susceptibles de se combiner avec le nitrogène; mais ces combinaisons sont en général très-peu stables. On les obtient en réduisant les oxydes métalliques par le gaz ammoniac, composé de 1 équivalent de nitrogène et de 3 équivalents d'hydrogène. Cette réduction doit se faire à une certaine température, qui ne soit pas trop élevée. Les 3 équivalents d'hydrogène s'unissent alors à l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, et l'équivalent de nitrogène produit un nitrure métallique avec les trois atomes du métal réduit. Si l'oxyde métallique contient plus de 1 atome d'oxygène pour chaque atome de métal, le nitrure ainsi produit pourra être beaucoup plus riche en nitrogène; de telle façon que l'oxyde étant composé de 2 atomes de métal et de 3 atomes d'oxygène, le nouveau nitrure métallique pourra être formé de 2 atomes de métal et de 1 équivalent de nitrogène. Quoi qu'il en soit, le rapport de 3 atomes de métal pour 1 équivalent de nitrogène est tellement prédominant, que d'ordinaire tout oxyde contenant plus de 1 atome d'oxygène pour chaque atome de métal ne donne cependant, après la réduction au moyen du gaz ammoniac, qu'un composé de 3 métal + 1 nitrogène; l'excès de nitrogène s'en va à l'état de gaz. Le potassium et le sodium décomposent le gaz ammoniac lorsqu'on y chauffe ces corps sous forme métallique, et se combinent avec le nitrogène, indépendamment de tout acte de réduction; cette combinaison a toujours lieu dans le rapport de 3 atomes de métal pour 1 équivalent de nitrogène. Nous avons vu précédemment que c'est dans le même rapport que le nitrogène se combine aussi de préférence avec les corps halogènes.

Les nitrures métalliques ont, comme les composés de nitrogène et d'un corps halogène, la propriété de se décomposer en leurs éléments à une certaine température, qui varie pour chaque métal; cette décomposition est accompagnée de phénomènes ignés, et souvent d'une violente explosion. Plusieurs de ces composés détonent par un choc léger, et à des températures inférieures à

+ 100°; d'autres exigent pour cela un choc violent et une température plus élevée. Ils sont, en général, décomposés par les acides de telle façon qu'il se forme un composé de 1 atome de sel ammoniacal et de 3 atomes de sel métallique; dans cette réaction, il se décompose 3 atomes d'eau, dont l'oxygène se porte sur le métal, et l'hydrogène se combine avec le nitrogène. Quelques-uns de ces nitrures peuvent former des combinaisons avec le chlorure du métal, et alors ils ne détonent que beaucoup plus faiblement ou pas du tout, lorsqu'on les chauffe; mais ils ne cessent pas de se décomposer, à une température élevée, en métal et en nitrogène.

Bien que plusieurs de ces corps explosifs fussent connus depuis longtemps, leur constitution chimique n'avait pas été suffisamment approfondie. *Thenard* trouva que le cuivre et le fer, calcinés dans un courant de gaz ammoniac sec, qui se décomposait en hydrogène et en nitrogène, ne présentaient plus le même aspect, ce qui semblait dénoter une altération opérée dans ces métaux; cependant ces métaux n'avaient pas sensiblement augmenté de poids. *Despretz* chercha ensuite, en 1829, à démontrer qu'il se produit dans ces expériences un nitrure métallique qui se décompose par la chaleur, en laissant le métal altéré d'après son aspect. Il ne trouva pas de trace de nitrogène dans le cuivre. Mais quant au fer, il crut y avoir constaté une proportion de nitrogène d'autant plus grande, que la température à laquelle on avait fait l'expérience avait été plus basse. Ce nitrogène fut reconnu sous forme d'ammoniaque, en dissolvant le fer dans l'acide sulfurique étendu ou dans l'acide chlorhydrique. Enfin, *Schrötter* fit voir, en 1840, que la plupart des métaux peuvent être obtenus combinés avec le nitrogène, lorsqu'on réduit les oxydes de ces métaux, par le gaz ammoniac sec, à une température insuffisante pour décomposer le nitrure métallique formé. Il régla la température en chauffant l'appareil de réduction dans un bain d'huile; elle pouvait y être maintenue constante jusqu'à ce que l'ammoniaque eût cessé d'agir.

Métaux et soufre.

Les métaux se combinent facilement avec le soufre. L'acte par lequel cette combinaison s'opère ressemble beaucoup à celui de l'oxydation. Les combinaisons du soufre avec les métaux électro-

positifs sont appelées *sulfures* ou *sulfobases*; celles, au contraire, avec les métaux électronégatifs, prennent le nom de *sulfides*, quand leur composition est proportionnelle à celle d'un oxacide du métal, ou qu'en général elles peuvent s'unir avec des sulfobases. Un sulfure métallique, de même qu'un oxyde métallique, a perdu les propriétés caractéristiques du métal qui en fait la base.

La combinaison des métaux avec le soufre est d'ordinaire accompagnée d'un dégagement de lumière. Lorsqu'on mêle un métal pulvérisé avec du soufre, et qu'on chauffe le mélange jusqu'à une certaine température, il devient rouge au moment où la combinaison s'opère. Si, par exemple, on fait tomber un mélange de trois parties de limaille de cuivre et d'une partie de soufre pulvérisé dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, ou dans un petit matras de verre, que l'on chauffe au-dessus de la flamme d'une bougie, le soufre commence à fondre, et au bout de quelques minutes la masse entre en incandescence. Si l'on fait chauffer du soufre dans un matras de verre, sur la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, jusqu'à ce que le matras soit plein de vapeurs jaunes de soufre, et qu'ensuite on y introduise quelques feuilles très-minces de cuivre laminé, celles-ci prennent feu et brûlent avec beaucoup d'éclat. Le soufre gazeux est absorbé, et le résultat de la combustion est du sulfure de cuivre. Quelques métaux brûlent de même avec lumière dans le gaz sulfure hydrique, à une haute température; il se forme un sulfure métallique, et il reste du gaz hydrogène pur. Cette expérience réussit surtout avec le potassium. Divers métaux qui ont une faible affinité pour le soufre, tels que le platine, le palladium et le rhodium, ne laissent point dégager de lumière tant que le mélange est en contact avec l'air; mais lorsqu'on le chauffe dans le vide, il devient rouge, suivant *Edmond Davy*, au moment où la combinaison s'effectue.

La plupart des métaux se combinent directement avec le soufre; mais cette combinaison immédiate ne saurait avoir lieu pour quelques-uns d'entre eux, le zinc et l'or, par exemple. On peut aussi produire presque tous les sulfures, en mêlant le métal oxydé avec une quantité suffisante de soufre, et chauffant le tout dans une cornue; il se forme de l'acide sulfureux, qui s'échappe sous forme de gaz, et le sulfure métallique reste. Lorsqu'on opère sur les alcalis et les terres alcalines, le soufre passe à l'état d'acide sulfu-

rique, et l'on obtient un mélange de sulfure métallique et de sulfate. Quelques métaux, tels que le manganèse, le cobalt et le nickel, donnent des combinaisons en proportions déterminées d'oxyde et de sulfure métalliques. On parvient sans peine à combiner avec le soufre les métaux les moins susceptibles de s'unir à lui, en mêlant leurs oxydes avec du carbonate potassique ou sodique et du soufre, et faisant chauffer doucement le mélange dans un creuset de porcelaine, jusqu'à ce que le soufre se soit combiné avec la masse, qui fond sans aucune ébullition. On met alors le couvercle du creuset, et on le chauffe graduellement, pendant une demi-heure, jusqu'au rouge incandescent; après quoi on laisse refroidir la masse, et on la traite par l'eau, qui laisse, en général, le sulfure métallique sous la forme d'une poudre cristalline brillante. Voici ce qui se passe dans cette opération : le radical de l'alcali se convertit en un sulfure très-fusible, sursaturé de soufre, qu'il ne laisse point échapper à la chaleur rouge; lorsqu'on chauffe l'oxyde dans ce sulfure métallique, une partie de celui-ci se convertit en sulfate alcalin aux dépens de l'oxyde, tandis que le métal de l'oxyde se combine avec une portion du soufre en excès dans le sulfure métallique alcalin. C'est de cette manière qu'on obtient des sulfures de chrome, de cérium, d'urane, et de quelques autres métaux, qui ne se combinent point avec le soufre, quand on fait chauffer leurs oxydes avec cette substance seule. La plupart des sulfures métalliques électronégatifs sont dissous par le sulfure métallique alcalin, et se dissolvent ensuite dans l'eau avec lui, ce qui fait que cette méthode ne convient pas pour les obtenir à l'état isolé. Cependant le sulfure métallique électro-négatif peut être précipité de ces solutions par un acide, pourvu que le sulfure alcalin s'y trouve en telle proportion qu'aucun persulfure du radical alcalin n'existe en même temps dans la solution; car autrement le sulfide précipité serait mécaniquement mêlé de soufre déposé.

Quelques métaux, ayant une plus grande affinité pour le soufre que l'hydrogène, peuvent être unis au soufre, en les chauffant dans un courant de gaz sulfide hydrique; pendant cette action l'hydrogène se dégage. Je dois ici rappeler que l'affinité des métaux pour le soufre n'est nullement en rapport avec leur affinité pour l'oxygène. L'argent, par exemple, se combine avec le soufre du sulfide hydrique, même à la température ordinaire; et le sul-

fure argentique ne se décompose pas par la fusion. En faisant arriver du gaz sulfide hydrique, à une chaleur très-modérée, sur de l'argent en poudre, on obtient du sulfure argentique; mais celui-ci est réduit à l'état d'argent par une calcination complète dans l'hydrogène. Cependant, de son côté, l'argent ne peut décomposer l'eau à aucune température. Le cuivre, qui est également incapable de décomposer l'eau, décompose le gaz sulfide hydrique; et le sulfure cuivrique ainsi produit ne peut pas être réduit par une légère calcination dans le gaz hydrogène.

Cependant, la plupart des oxydes métalliques se convertissent en sulfures à proportions déterminées, lorsqu'on les chauffe doucement dans un courant de gaz sulfide hydrique; dans cette action, l'hydrogène forme de l'eau avec l'oxygène de l'oxyde, et le soufre se combine avec le métal. De cette manière, on réussit à former des sulfures dans des proportions qu'on ne peut pas autrement produire par la voie sèche, pourvu qu'on ait soin de ne pas élever la température assez haut pour décomposer le sulfure formé.

Quelques oxydes métalliques qui, par ce moyen, ne peuvent, à aucune température, être convertis en sulfures métalliques, par exemple, les oxydes de chrome, de tantale, de titane, d'urane, de cérium, de lanthane, etc., se changent en sulfures métalliques lorsqu'on les calcine fortement dans un courant de gaz sulfide carbonique; dans cette action, il se dégage de l'acide carbonique, et le métal se combine avec le soufre. Dans quelques cas, il se produit du gaz oxyde carbonique et du soufre libre, qui se dépose sur des points plus refroidis.

On peut, de plus, mêler le métal bien divisé avec du sulfure mercurique, et obtenir pour résidu le sulfure métallique, après avoir chassé, dans un appareil distillatoire, le mercure métallique et l'excès de sulfure mercurique employé. On peut aussi réduire un sulfate métallique à l'aide du charbon; mais ce moyen ne réussit pas avec les sels à bases faibles.

On obtient des sulfures métalliques par la voie humide, en précipitant des dissolutions métalliques par le gaz sulfide hydrique ou par un sulfure alcalin; et il est facile de se procurer ainsi des degrés de sulfuration qu'on ne saurait produire par la voie sèche. En effet, comme les métaux se combinent avec l'oxygène dans plusieurs proportions, il y a aussi plusieurs degrés de

sulfuration; et les métaux suivent, à cet égard, les mêmes lois, conservent ordinairement les mêmes multiples et les mêmes proportions que dans l'oxydation. En général, on peut produire, par la voie humide, autant de degrés de sulfuration d'un métal qu'il a d'oxydés, en décomposant ces derniers par le gaz sulfide hydrique: l'hydrogène se combine avec l'oxygène de l'oxyde, et produit de l'eau, tandis que le soufre s'unit au métal. Par le moyen des divers degrés de sulfuration du potassium, plusieurs métaux peuvent être obtenus à des degrés de sulfuration plus élevés encore, ainsi que je le montrerai à l'article *Sulfures de potassium*. Ordinairement chaque métal n'a qu'un seul degré de sulfuration qui supporte la chaleur rouge, dans un appareil distillatoire, sans perdre de soufre; et ce degré répond, pour les métaux électropositifs, au degré d'oxydation qui constitue la plus forte base. Quand on combine ce sulfure métallique avec de l'oxygène, jusqu'à ce qu'il en soit assez saturé pour que le soufre se trouve converti en acide sulfurique, il résulte de là un sulfate neutre. Lorsque ce sulfure métallique appartient à la classe de ceux qui peuvent décomposer l'eau, et qu'on le traite par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu, il se dégage du gaz sulfide hydrique, sans qu'il se sépare ni soufre, ni hydrogène en excès. Les degrés supérieurs de sulfuration ne se comportent pas de même; ou il s'en sépare du soufre, ou bien ils ne sont pas attaqués par l'acide. Quelquefois le sulfure métallique est susceptible d'être fondu en toutes proportions avec le métal pur; mais ce cas est rare.

Ce que j'ai dit des combinaisons des oxydes entre eux, s'applique aussi à celles des sulfures. Les sulfures métalliques électropositifs, les sulfobases, s'unissent avec les sulfures électronégatifs, les sulfides, pour produire des sels particuliers, que nous appelons *sulfosels*, et que je décrirai parmi les sels. Mais les sulfobases forment aussi les unes avec les autres des combinaisons de diverses sortes; il n'y a qu'un petit nombre de ces dernières qui aient été bien examinées.

Un sulfure métallique peut se réduire de la même manière qu'un oxyde métallique, lorsqu'on le chauffe en contact avec un autre métal qui a plus d'affinité pour le soufre. Plusieurs sulfures métalliques sont réduits par le gaz hydrogène, quand on suit le même procédé que celui dont j'ai parlé en traitant de la réduction des oxydes; il se forme du gaz sulfide hydrique, qui

se dégage, et le métal reste pur. Cependant cette réduction réussit sur un bien moins grand nombre de sulfures métalliques que d'oxydes. D'après les recherches de *H. Rose*, les sulfures antimonique, argentique et bismuthique, par exemple, sont facilement réduits; mais il n'est plus possible de réduire le sulfure cuivreux par le moyen de l'hydrogène, et aucun des métaux qui surpassent le cuivre en affinité ne cède son soufre à l'hydrogène. La manière la plus ordinaire d'opérer la réduction d'un sulfure consiste à le convertir d'abord en oxyde, et à réduire ensuite celui-ci; car ce procédé est bien plus facile. L'opération qui consiste à transformer un sulfure en oxyde, a reçu le nom de *désulfuration* ou de *grillage*. On pulvérise le sulfure; puis on le chauffe doucement à l'air, en le remuant souvent. On doit bien se garder de le faire fondre; et s'il entrerait en fusion, on retirerait la portion fondue, pour la pulvériser de nouveau. La plus grande partie du soufre se dissipe alors à l'état d'acide sulfureux, et le métal reste oxydé au maximum. On ne devrait pas s'attendre à ce que le métal pût atteindre au plus haut degré d'oxydation en présence du soufre; mais nous verrons plus bas que c'est là précisément ce qui arrive lorsque des corps combustibles composés sont soumis au feu. Ordinairement, pendant le grillage, une partie du soufre se convertit en acide, que l'oxyde retient, mais que l'on peut chasser ensuite, si l'oxyde est une base faible, en augmentant la chaleur. D'après les expériences de *Berthier*, il existe, pour la réduction des sulfures métalliques, une méthode toute particulière, qui est applicable aussi en grand: elle consiste à faire fondre le sulfure, soit avec un alcali, soit avec une terre alcaline. L'action du soufre sur l'oxybase est telle, qu'il se forme du sulfate alcalin, avec une combinaison double de sulfure métallique et de sulfure alcalin, qui fond avec l'alcali mis en excès. Une quantité considérable du métal du sulfure métallique se trouve réduite. Si l'on grille ensuite légèrement la combinaison sulfurée fondue, le soufre du sulfure métallique s'oxyde d'abord et se transforme en acide sulfurique, qui sature l'alcali excédant et le convertit en sulfate, de sorte que le reste du métal se trouve réduit. Quand il s'agit de métaux doués d'affinités faibles, on peut se servir de carbonates alcalins; mais pour ceux dont les affinités sont fortes, par exemple, pour la réduction du sulfure zincique, il faut employer, ou des alcalis caustiques, ou des carbonates

alcalins mêlés avec de la poudre de charbon. Quelquefois on peut extraire toute la quantité de métal contenue dans la masse, en ajoutant un peu de fer à la première fonte. On peut aussi remplacer le grillage par l'addition au sulfure métallique d'une quantité bien proportionnée de nitre, de telle sorte que, par la fusion, le soufre seul s'oxyde, et que le métal soit réduit.

Regnault a examiné la manière dont se comportent les sulfures métalliques calcinés dans un courant de gaz hydrogène. Les métaux que j'ai indiqués à la page 21, comme appartenant à la première ou à la deuxième section, développent, pendant cette opération, du gaz hydrogène pur, et se convertissent en sulfates. Les métaux de la troisième et quatrième section échangent le soufre contre de l'oxygène, de manière qu'il se forme des oxydes qui restent, et du sulfide hydrique qui se dégage. Les métaux de la cinquième section perdent une partie de leur soufre; ceux de la sixième section en perdent la totalité sans s'oxyder, car le soufre se volatilise avec le gaz hydrogène.

Les sulfures métalliques, chauffés dans un courant de gaz chlore sec, donnent, suivant *H. Rose*, soit du chlorure sulfurique qui se volatilise, et un chlorure métallique qui reste, soit une combinaison de chlorure sulfurique avec le sulfure métallique.

Un sulfure métallique peut quelquefois se combiner avec l'oxyde du même métal. Depuis longtemps déjà on connaissait une combinaison de ce genre entre l'oxyde et le sulfure d'antimoine. Mais *Arfwedson* en a découvert plusieurs autres, et il a fait voir que le procédé le plus facile pour obtenir ces composés consiste à faire rougir des sulfates métalliques dans un tube, à travers lequel on fait passer un courant de gaz hydrogène. Il se dégage de l'eau et de l'acide sulfureux, et, dans la nouvelle combinaison qui reste, le métal se trouve également réparti entre le soufre et l'oxygène. *Arfwedson* donne à ces corps le nom d'*oxysulfures*; il a découvert que le manganèse, le zinc et le cobalt sont susceptibles d'en produire. La plupart des métaux en fourniraient probablement aussi, quoique la manière de les préparer puisse être très-différente suivant les cas.

Métaux et corps halogènes.

Les métaux se combinent avec les corps halogènes, et de là ré-

sultent des composés particuliers, dont la plupart sont appelés *sels haloïdes*, et appartiennent à la classe des sels, parmi lesquels je les décrirai. La méthode la plus facile pour les produire consiste à traiter les oxydes des métaux par les hydracides des corps halogènes. On en obtient aussi, quand on décompose les oxydes des métaux par des sels haloïdes alcalins.

Métaux et phosphore.

Les métaux se combinent aussi avec le phosphore. On donne le nom de *phosphures métalliques* à ces combinaisons; elles sont plus difficiles à obtenir que celles qui précèdent. Voici quelles sont les méthodes qu'on emploie pour y parvenir :

1° On fait tomber du phosphore, dans un appareil convenablement disposé, sur un métal rouge ou fondu; une partie de ce phosphore brûle, tandis que l'autre se combine avec le métal.

2° On mêle de l'acide phosphorique vitrifié, ou même du surphosphate calcique, avec le métal réduit en petits morceaux et avec de la poudre de charbon; puis on expose le mélange à une haute température, dans un creuset couvert.

3° On mêle le phosphate du métal qu'on veut unir au phosphore, avec du charbon en poudre, et l'on fait chauffer le tout ensemble.

Dans ces deux derniers cas on obtient, au fond du creuset, un culot fondu de phosphore métallique.

4° On calcine dans un courant de phosphure d'hydrogène des fils métalliques très-déliés, ou le métal en poudre ou à l'état de limaille.

5° On chauffe des oxydes métalliques secs sur un bain d'huile dans un courant de gaz phosphure d'hydrogène, en suivant la méthode qui a été indiquée pour la préparation des nitrures métalliques. Plus le tube qui sert à l'expérience est étroit, moins on a à craindre que le phosphure métallique ne s'oxyde aux dépens de l'oxyde métallique placé au-devant, ce qui est cependant difficile à éviter entièrement pour les métaux très-réductibles.

Par la voie humide on n'obtient que peu de phosphures métalliques, parce que le phosphore a plus d'affinité pour l'oxygène que l'hydrogène. C'est pourquoi, en précipitant une solution métallique par le gaz phosphure d'hydrogène, on n'obtient qu'un

précipité de métal, ou un mélange indéterminé de métal et de phosphure métallique.

Nous ne pouvons pas combiner le phosphore avec les métaux dans les mêmes proportions qui ont lieu pour l'oxygène et le soufre; les métaux l'absorbent en quantités bien moins considérables. Les rapports dans lesquels le phosphore se combine de préférence avec les corps électropositifs, sont : 1^o un équivalent de phosphore pour 3 atomes ou équivalents d'un corps plus électropositif; et 2^o un équivalent de phosphore pour 2 équivalents d'un corps plus électropositif. Ces rapports se maintiennent aussi dans les composés que l'acide phosphoreux et l'acide phosphorique donnent avec les oxydes métalliques. Nous avons vu dans ce qui précède que les composés neutres de ces acides sont formés de 1 atome d'acide et de 2 atomes de base, et qu'étant produits par la voie humide, ils retiennent 1 atome d'eau avec une très-grande force, proportionnée à celle avec laquelle les sels retiennent d'ordinaire l'eau. L'eau ainsi fixée tend à maintenir le rapport de 1 équivalent de phosphore pour 3 atomes de radical électropositif. Au reste, tout cela ne veut pas dire qu'il n'y ait pas d'autres proportions dans les phosphures aussi bien que dans les phosphates; mais elles sont plus rares.

Métaux et carbone.

Les combinaisons des métaux avec le carbone sont appelées *carbures*. La plupart des métaux qu'on réduit ou qu'on fait fondre avec du charbon, en retiennent une certaine quantité; mais la faible affinité du carbone pour les corps combustibles fait qu'ils en prennent très-peu. Cette quantité varie souvent pour le même métal. Sa présence a pour effet de diminuer et parfois d'anéantir tout à fait la malléabilité du métal. Parmi les carbures métalliques, les combinaisons du fer avec le carbone, qu'on désigne sous les noms de fonte et d'acier, sont les plus remarquables. On a cru pendant longtemps que le carbone ne formait point de combinaisons proportionnelles à la composition des carbonates; mais l'expérience a ensuite prouvé qu'il existe réellement des composés de ce genre, quoiqu'on ne puisse pas les produire d'une manière directe. Ainsi, les composés du cyanogène (nitrure de carbone) avec les métaux exposés à une température élevée, dans des vais-

seaux distillatoires, se convertissent d'abord en paracyanures, dont les uns ne sont pas décomposés à une chaleur plus forte, mais la plupart perdent par là du nitrogène, et restent combinés avec du carbone. Suivant *S. Brown*, on obtient, par la calcination, des rhodanures métalliques dans un vase distillatoire, des combinaisons de 1 atome de métal et de 1 atome de carbone. Le rhodan se compose, ainsi que nous l'avons vu dans le tome I, page 788, de $C^2N^2S^2$. Lorsqu'on expose la combinaison $R-C^2N^2S^2$ (formule dans laquelle R indique le métal) à une température si élevée qu'elle se décompose, 2 atomes de nitrogène et 1 atome de sulfide carbonique CS^2 s'en vont à l'état de gaz, et il reste RC sous forme d'une substance noire, pulvérulente, très-inflammable. *Brown* fait en outre observer que, dans le cas où l'opération se fait lentement, et à la température la plus basse à laquelle la décomposition s'effectue, on obtient le carbure sous forme de cristaux compacts, transparents. Mais cette expérience n'a pas été répétée ni confirmée par d'autres chimistes.

En outre, la plupart des sels métalliques qui contiennent un acide végétal donnent, par la distillation sèche, des carbures métalliques, dans lesquels les métaux sont combinés avec le carbone en plusieurs proportions différentes.

Métaux et bore.

Les combinaisons des métaux avec le bore sont à peu près inconnues. La seule qu'on ait jusqu'à présent essayé de produire est celle du fer, que je décrirai à l'histoire de ce métal. Cependant, l'existence de cette combinaison elle-même est encore très-problématique. Il y a deux modes de préparation : l'un consiste à unir, par la fusion, 1 atome d'oxyde métallique avec 1 atome d'acide borique, et à exposer ensuite la masse réduite en poudre à la chaleur rouge la plus intense dans un courant de gaz hydrogène sec; car, à une chaleur trop faible, on n'obtient qu'un mélange de métal réduit et d'acide borique anhydre, qu'on peut enlever par l'eau. L'autre procédé consiste à mêler 1 atome de métal ayant une grande affinité pour l'oxygène avec 1 atome d'acide borique, et à soumettre le mélange, à l'abri du contact de l'air, à la chaleur très-forte; on pourra alors obtenir un mélange de borure et de borate métallique. Un métal fortement calciné dans le perchloride borique gazeux pourra peut-être aussi donner naissance

à un mélange de borure et de chlorure métallique, ou au borure sans mélange, si le chlorure est susceptible d'être chassé par la volatilisation. Mais on n'a pas encore fait l'essai de ces méthodes. En chauffant fortement un mélange de borate métallique et de poudre de charbon, on obtient un carbure métallique, mêlé d'acide borique non réduit.

Suivant *Balmain*, le carbone se change en acide carbonique aux dépens de l'acide borique, et le bore en un composé de nitrogène et de métal, lorsqu'on mêle un cyanure métallique anhydre, par exemple le cyanure potassique ou le cyanure zincique avec l'acide borique anhydre, exactement dans la proportion que le carbone du cyanogène suffise pour former de l'acide carbonique avec l'oxygène de l'acide borique, et lorsque le mélange, introduit dans un creuset de porcelaine recouvert, et entouré de poussière de charbon dans un creuset plus grand, est exposé pendant une bonne heure à la chaleur blanche. Les composés ainsi obtenus par *Balmain* étaient blancs, faciles à réduire en poudre, inaltérables à l'air; ils résistaient énergiquement aux actions dissolvantes ou oxydantes de l'eau, de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique, de l'eau régale, et ils n'étaient pas non plus décomposés par une légère calcination dans le gaz enlore. Mais, chauffés avec de l'hydrate potassique concentré, ou introduits dans l'hydrate potassique fondu, ils dégageaient une grande quantité d'ammoniaque, en même temps que le métal et le bore s'oxydaient. Ces composés semblent témoigner de l'existence d'un borure de nitrogène qui, ainsi que le cyanogène, joue le rôle d'un corps halogène, et qui se distingue par l'insolubilité complète de ses combinaisons dans les véhicules liquides.

Métaux et silicium.

En mélangeant un silicate d'oxyde métallique avec un peu de charbon, en quantité suffisante pour réduire l'oxyde aussi bien que l'acide silicique, et qu'on l'expose au fourneau à une chaleur très-violente, on obtient un composé de métal et de silicium, ordinairement non fondu et à l'état pulvérulent. Lorsque le métal, non plus à l'état d'oxyde, mais sous forme de poudre ou de limaille, est mélangé avec l'acide silicique et une quantité de charbon suffisante pour réduire cet acide, on obtient d'ordinaire un

culot métallique qui contient du silicium, ou plutôt le métal fondu avec du siliciure métallique. Ces combinaisons se forment en proportions variables. Si l'on emploie un excès de charbon, la masse métallique sera mêlée de carbure. Plus le métal contient de silicium, moins il est soluble dans les acides. Pendant la dissolution, le silicium s'oxyde, et reste tantôt à l'état gélatineux, tantôt sous forme d'une poudre blanche. On n'a pas encore essayé de calciner les métaux dans le perchloride silicique. Le perfluoride silicique n'est pas décomposé par ce moyen.

D'après *Balmain*, les cyanures métalliques, mêlés d'acide silicique en proportion telle que le carbone du cyanogène suffise pour former de l'acide carbonique avec l'oxygène de l'acide silicique, et exposés à une forte chaleur, donnent naissance à des combinaisons du métal avec le silicium et le nitrogène, analogues aux boronitrures qui viennent d'être indiqués.

Combinaisons des métaux entre eux.

Les combinaisons des métaux entre eux sont de deux espèces : *combinaisons en proportions définies*, et *simples mélanges* ou *alliages*.

Les premières paraissent avoir lieu entre la plupart des métaux, quoique nous n'ayons pas toujours trouvé les moyens de séparer la quantité excédante d'un des métaux qui entrent en combinaison. Les métaux qui s'acidifient ont une grande tendance à se combiner en proportions définies avec ceux qui produisent des bases salifiables ; et cette tendance est ordinairement en raison directe de la force de l'acide et de la base, qui peuvent être produits par les métaux combinés, quoique cette dernière règle souffre des exceptions. Voilà pourquoi le sélénium, l'arsenic, l'antimoine, le tellure, etc., présentent des combinaisons avec les autres métaux, qui ressemblent aux sulfures et phosphures métalliques, et que nous rencontrons souvent dans la nature, où elles sont même parfois mêlées avec des sulfures métalliques. Ces combinaisons sont appelées séléniures, arséniures, antimoniures, etc., métalliques, en ayant soin toujours d'énoncer d'abord le métal électro-négatif. La plupart de ces combinaisons se font d'après les mêmes lois et dans les mêmes proportions que celles qui existent pour l'oxygène et le soufre ; de sorte que quand elles s'oxydent, elles

produisent des séléniates, des arsénates, des antimoniates, etc., neutres. Il n'est pas rare que des métaux électropositifs se combinent ensemble, et que la combinaison puisse être séparée par la cristallisation. Dans ce cas, on trouve ordinairement que les deux métaux combinés, quand ils viennent à s'oxyder, absorbent la même quantité d'oxygène; ou si la distance qui les sépare dans la série électrique est considérable, l'un d'eux prend deux fois autant d'oxygène que l'autre.—Toutes ces combinaisons chimiques sont accompagnées d'élévation de température. Du platine réduit en feuilles minces, que l'on fait fondre avec de l'étain, donne une chaleur extraordinaire, supérieure à celle qu'on observe dans la plupart des oxydations. Lorsqu'on mêle tout d'un coup du cuivre et du zinc fondus chacun à part, dans les proportions qui constituent le laiton, ils s'échauffent à tel point qu'une portion du mélange est projetée. Pour obtenir les combinaisons des métaux en proportions déterminées, dans le plus grand état de pureté, nous nous servons, soit de la faculté qu'a le composé de cristalliser, soit, dans certains cas, de la plus grande fusibilité ou volatilité d'un des métaux, qu'on ajoute alors en excès. La nature nous offre quelques-unes de ces combinaisons dans le règne minéral : telles sont, par exemple, celles d'argent et de mercure, d'argent et d'or, de tellure et de tellures d'or, d'argent, de plomb, etc.

Quand on fait simplement fondre des métaux ensemble, ils se mêlent à peu près comme l'alcool et l'eau, ou comme la cire et le suif, et se solidifient ensemble par le refroidissement. *Rudberg* a allié du plomb et de l'étain dans différentes proportions, et il a observé la vitesse du refroidissement au moyen d'un thermomètre introduit dans l'alliage en fusion. Il a trouvé de cette manière que le thermomètre, après s'être abaissé d'une certaine quantité, restait stationnaire pendant quelque temps, quoique l'alliage n'eût pas commencé à se solidifier d'une manière visible. Après quoi le thermomètre commençait à descendre de nouveau pour redevenir une seconde fois stationnaire au moment où toute la masse se solidifiait. Cette expérience prouve qu'il existe des combinaisons définies entre les métaux; car le premier point stationnaire provenait de ce qu'il s'était séparé une combinaison moins fusible des métaux, laquelle avait abandonné son calorique latent à l'alliage encore liquide. La combinaison qui s'était solidifiée la dernière était une nouvelle combinaison définie. Dans quelque proportion

qu'on fasse fondre ensemble l'étain et le plomb, la combinaison fusible reste la même, d'après les résultats obtenus par *Rudberg*; cette combinaison se solidifie toujours à $+ 187$ degrés, et elle contient 1 atome de plomb et 3 atomes d'étain. Mais la composition de la combinaison qui se sépare la première, ainsi que la température à laquelle le thermomètre devient pour la première fois stationnaire, varient avec les proportions des éléments de l'alliage. *Rudberg* a trouvé un rapport entièrement analogue entre le zinc et l'étain, le bismuth et l'étain, le plomb et le bismuth; la différence ne portait que sur les points de congélation, et, quelles que fussent les proportions des métaux alliés, la même combinaison la plus fusible s'était constamment séparée la dernière. Il résulte de ces faits que, lorsqu'on fait fondre les métaux ensemble et qu'on laisse refroidir l'alliage, il se forme une ou plusieurs combinaisons en proportions définies, parmi lesquelles se trouvent la moins fusible et la plus fusible de celles que les métaux employés puissent produire. *L. F.* et *A. F. Svanberg*, qui ont continué les expériences de *Rudberg* et les ont étendues à trois métaux, savoir, le zinc, l'étain et le plomb, sont parvenus à des résultats absolument pareils à ceux que nous venons de rapporter. Quelles que fussent les proportions de ces trois métaux dans l'alliage, le dernier point de congélation était toujours invariable, c'est-à-dire, $+ 168$ degrés; et il appartenait à une combinaison de 1 atome de zinc, 2 atomes de plomb et 9 atomes d'étain, qu'on peut regarder comme composée d'un atome de zincure stannique ($= 1$ atome de zinc $+ 3$ atomes d'étain) et 2 atomes de plombure stannique ($= 1$ atome de plomb $+ 3$ atomes d'étain). En représentant le zinc par Zn, le plomb par Pb et l'étain par Sn, cette combinaison peut être exprimée par la formule $Zn Sn^3 + 2Pb Sn^3$; et elle ressemble à un sel dont l'étain serait le corps amphigène, le zinc le radical de la base, et l'étain le radical de l'acide. Ce qui précède démontre suffisamment que les métaux se combinent entre eux d'après les mêmes lois et dans les mêmes proportions qu'avec les métalloïdes.

Lorsque les métaux qu'on a fait fondre ensemble reprennent la forme solide à des températures très différentes, on peut laisser s'écouler le plus fusible après la solidification de celui qui l'est moins. Cette opération est pratiquée quelquefois en grand, pour séparer des métaux mêlés ensemble. On la nomme *liqutation*.

Dans l'union des métaux entre eux, il se manifeste quelquefois, comme pour la plupart des autres corps, une diminution de volume, de sorte que le poids spécifique du composé est plus grand que celui des éléments métalliques réunis; quelquefois il se manifeste, au contraire, une augmentation de volume, et le poids spécifique du composé est moindre que celui des éléments réunis: mais il n'y a aucune loi à cet égard, et on ne peut pas dire avec certitude si les molécules se rapprochent d'autant plus les unes des autres, que l'affinité entre les corps qui se combinent est plus grande. C'est ce qui explique le grand nombre d'anomalies apparentes qu'on a trouvées dans le poids spécifique des alliages métalliques. *Gellert* et *Kraft* ont fait une longue série de recherches à ce sujet. Ils ont trouvé que les métaux suivants se condensent lorsqu'on les fait fondre ensemble: l'*or* avec l'*argent*, le plomb, le bismuth et le zinc; l'*argent* avec le cuivre, le plomb, l'étain, le bismuth, le zinc et l'*antimoine*; le *plomb* avec le zinc, le bismuth et l'*antimoine*; le *mercure* avec l'étain et le plomb; le *bismuth* avec l'*antimoine*. Au contraire, ils ont remarqué qu'en faisant fondre ensemble les métaux suivants, le volume était augmenté: l'*or* avec le cuivre, le fer et l'étain; le *platine* avec le cuivre; le *fer* avec l'*antimoine*, le bismuth et le zinc; le *cuivre* avec le plomb; l'*étain* avec le zinc, le plomb et l'*antimoine*; le *zinc* avec l'*antimoine*; le *mercure* avec le bismuth. Le cuivre et le bismuth fondus ensemble ne changent point de densité.

Les alliages métalliques acquièrent ordinairement plus de ténacité que n'en ont les divers métaux qui les constituent. Ainsi, par exemple, un alliage de douze parties de plomb avec une partie de zinc a une ténacité double de celle du zinc. Ils sont aussi, presque sans exception, plus fusibles; ce qui fait qu'on les emploie pour souder. Les alliages métalliques préparés à cet effet portent le nom de *soudure*. Ainsi, on soude l'*or* avec un alliage d'*or* et d'un peu d'*argent* ou de *cuivre*; l'*argent*, avec un alliage d'*argent* et de *cuivre* ou de *laiton*; le *cuivre*, avec du *laiton*, etc.

Les alliages métalliques s'oxydent plus facilement que les métaux purs, et souvent jusqu'au maximum. Ce phénomène doit être attribué à l'augmentation d'affinité pour l'oxygène, qui résulte de la tendance d'un des oxydes à se combiner avec l'autre. Un alliage d'étain et de plomb, chauffé jusqu'au rouge, s'enflamme et continue à brûler de lui-même, à peu près comme de la mauvaise

tourbe. Un amalgame de potassium et de mercure donne, en certaines circonstances, de la potasse et de l'oxyde mercurique rouge.

Les méthodes à l'aide desquelles on peut décomposer les alliages métalliques, pour en retirer les métaux, sont nombreuses. Je les ferai connaître à l'occasion de chaque métal, et de la description générale de l'analyse chimique.

État des métaux dans la nature; manière de les extraire de leurs minerais, et appréciation de la richesse métallique des minerais.

Les métaux se rencontrent sous la surface de la terre, dans les montagnes, plus rarement dans des terrains sédimentaires, dans le sable des rivières ou dans le sol des lacs. Lorsqu'ils se présentent sous forme métallique et à l'état de pureté, on les appelle *naïfs*. Ce cas est rare. Ordinairement ils sont, comme on dit, minéralisés par l'oxygène, le soufre ou l'arsenic. Quelquefois on les trouve à l'état de sels. Les minéraux métallifères sont nommés *minerais*. Ils forment des couches ou filons dans les montagnes, surtout dans les terrains primitifs et de transition, où ils sont séparés de la masse principale de la roche proprement dite, et mêlés avec presque toutes les espèces possibles de minéraux. La partie prédominante du minerai est appelée la *gangue* (matrix) du minerai. La quantité du minerai n'est pas la même sur tous les points. Lorsque les minerais sont en filons, leur quantité est plus variable encore que quand ils constituent des couches, et la nature présente sous ce rapport des particularités fort étranges, mais dont l'exposition serait déplacée ici.

Les métaux sont extraits purs des minerais par différents procédés, dont voici le résumé. Si le minerai n'est pas pur, il faut en séparer la gangue, afin de ne pas augmenter inutilement les difficultés de la fusion du métal. On casse d'abord le minerai en morceaux, puis on le pulvérise ou bocarde, ce qui s'exécute au moyen de machines particulières. Ensuite, pour séparer les minerais des métaux rares de la gangue, on a recours au lavage à grande eau; c'est-à-dire qu'on enlève avec l'eau les particules de la roche, qui sont plus légères, tandis que celles du minerai, qui sont plus pesantes, restent. Quelques minerais, qui contiennent des sulfures ou des arseniures, dont le poids n'est pas beaucoup plus considérable que celui de la gangue, et qu'on ne pour-

rait par conséquent soumettre au lavage sans éprouver une grande perte, sont ordinairement mis en fusion à l'aide de minéraux très-fusibles; ce qui fait que la roche se réduit en scories et se sépare du sulfure métallique fondu, lequel se rassemble au fond du fourneau, sous les scories. Après qu'on a débarrassé autant que possible le minerai de la gangue, on cherche à en séparer le soufre et l'arsenic : pour y parvenir, on le grille pendant longtemps, et sur la fin de l'opération on élève considérablement la chaleur; le soufre et l'arsenic s'échappent en grande partie, sous la forme d'acides sulfureux et arsénieux, et le métal reste à l'état d'oxyde. Il faut, pendant le grillage, augmenter la chaleur par degrés, afin que le minerai n'entre point en fusion; et quelques minerais exigent que l'on répète cette opération. Le grillage a lieu soit dans des fourneaux particuliers, soit en tas que l'on élève, à l'air libre, sur une base de bois à brûler.

Le minerai grillé est réduit dans un fourneau construit exprès pour cet usage. Après l'avoir mêlé avec des substances appelées *flux*, on l'y empile par couches avec du charbon. Les flux servent à faciliter la fonte des portions de gangue encore adhérentes, et à dissoudre l'oxyde de fer que tous les minerais contiennent, quelques-uns en grande quantité. Ils produisent un verre particulier, opaque et très-fusible, qu'on appelle *scorie*. La chaleur est accrue dans ces fourneaux par un fort tirage ou par des soufflets. L'oxyde métallique se trouve réduit par le charbon, et il se dégage du gaz oxyde carbonique et du gaz acide carbonique, dont le premier brûle avec une grande flamme d'un bleu rougeâtre, à l'orifice du fourneau. Le métal réduit qui se rassemble au fond du fourneau, sous les scories, est rarement pur; il contient un mélange d'autres métaux, même du carbone, que le charbon lui a communiqué au moment de la réduction. La scorie fondue qui couvre sa surface l'empêche de s'oxyder dans le fourneau. Celui-ci est disposé de manière qu'on peut laisser écouler et la scorie et le métal, chacun à part, à mesure qu'ils s'accablent.

Quant à la purification de la masse métallique ainsi obtenue, elle varie pour chaque métal; je la décrirai à l'histoire des métaux en particulier. Quelques métaux n'ont pas besoin de toutes les opérations qui viennent d'être décrites, et d'autres exigent qu'on leur fasse subir certaines modifications.

L'art de déterminer en petit la quantité de métal qui se trouve

dans un minerai, ainsi que les phénomènes qui doivent se présenter quand on le traite en grand, porte le nom de *docimasie*. Cet art se divise en docimasie par la voie sèche, et docimasie par la voie humide. Cette dernière, qui est, à proprement parler, une sorte d'analyse, sera décrite lorsque je traiterai de l'analyse chimique. Quant à l'autre, elle donne des résultats peu exacts, mais qui suffisent pour le but qu'on se propose. Elle consiste à imiter en petit les opérations qu'on exécute en grand sur le minerai. L'échantillon qu'on prend pour cela doit, autant que possible, être choisi, d'après ses caractères extérieurs, dans un minerai de richesse moyenne, ou se composer de morceaux pris sur différents points, et que l'on mêle bien ensemble. On le concasse, on le pèse, et on enlève la gangue par le lavage dans un vaisseau approprié. Alors on le fait sécher, et on le pèse de nouveau; la perte qu'il a subie fait connaître la quantité de gangue. Cela fait, on grille le minerai, en le remuant toujours dans un petit têt, opération qu'on exécute ordinairement dans un fourneau à moufle, afin de laisser un libre accès à l'air, sans qu'il puisse tomber ni cendre ni poussière dans la masse. D'abord on recouvre le têt, afin qu'il ne se perde rien par la décrépitation à laquelle donne lieu la première action de la chaleur; ensuite on continue le grillage tant qu'on remarque encore un changement dans le poids du minerai. On note la perte que celui-ci a éprouvée; puis on le mêle avec de la poudre de charbon et avec un flux, et on l'expose, dans un creuset, à la chaleur nécessaire pour le réduire. La substance dont on se sert de préférence, à titre de flux, est la potasse, chargée de charbon, que l'on obtient en faisant détoner un mélange de deux parties de tartre cru et d'une partie de nitre. C'est ce qu'on appelle *flux noir*, auquel on ajoute communément, dans les essais, un peu de sel marin, pour le rendre plus fusible. L'alcali concourt ici à la réduction principalement en ce qu'une portion du potassium se dégage sous la forme de vapeurs, et réduit les parties de l'oxyde, qui, sans lui, resteraient dans le même état, faute d'être en contact parfait avec le charbon. Lorsque l'essai a été bien fait, le flux présente une surface unie après le refroidissement, et on ne trouve au fond qu'un seul culot métallique, qu'on pèse, après l'avoir débarrassé des scories. Il est presque inutile de dire que l'on doit employer, dans ces opérations, de bonnes balances bien sensibles. Une règle dont on ne doit jamais

s'écarter dans ces sortes d'opérations, c'est de soumettre toujours le même minéral à deux essais successifs : si tous deux donnent le même résultat, ils sont exacts; sans quoi il faut recourir de nouveau à un troisième, pour savoir quel est celui sur lequel on peut compter.

PREMIÈRE DIVISION.

MÉTAUX ÉLECTROPOSITIFS, DONT LES OXYDES FORMENT DES ALCALIS ET DES TERRES.

Avant d'examiner les métaux électropositifs chacun en particulier, je vais donner, sur les substances appelées *terres* et *alcalis*, quelques notions générales, qui en rendront l'étude plus facile.

La plupart de ces corps jouissent à un si haut degré des propriétés qui distinguent les bases salifiables, que nous pouvons les considérer comme le prototype de ce que nous entendons par le mot de *base*. Avant que leur composition fût connue, et tant qu'on les croyait des corps simples, les chimistes les partageaient en trois classes, *alcalis*, *terres alcalines* et *terres proprement dites*. Quelques-uns réunirent les deux premières classes en une seule, sous le nom commun d'*alcalis*. Nous conserverons ici la division primitive.

a. Alcalis. Il y en a quatre, savoir : la potasse, la soude, la lithine et l'ammoniaque. Cette dernière est appelée aussi *alcali volatil*, par opposition avec les trois autres, qu'on nomme *alcalis fixes*. En outre, l'ammoniaque n'est pas composée de la même manière que les autres alcalis, comme je le dirai plus au long en décrivant cette substance. Mais elle a une analogie si prononcée avec les alcalis, par rapport à toutes ses propriétés, qu'on ne peut pas la ranger dans une autre catégorie. — Autrefois les alcalis étaient très-souvent désignés sous le nom de *sels lixiviels*, parce que c'est des cendres végétales qu'on tire la potasse et la soude, et que la dissolution des cendres dans l'eau est communément appelée *lessive*.

b. Terres alcalines. Il y en a également quatre : la baryte, la strontiane, la chaux et la magnésie. Elles diffèrent des alcalis par leur peu de solubilité dans l'eau, quand elles sont pures, et par l'insolubilité de leurs carbonatés neutres.

c. Terres proprement dites. On en compte cinq : l'alumine, la glucyne, l'yttria, la zircone et le thorine. Autrefois on rangeait aussi dans cette classe la silice, que nous avons déjà fait connaître sous le nom d'*acide silicique*.

Les alcalis et les terres alcalines se distinguent par divers caractères, indices d'une plus grande basicité, que n'ont pas les autres bases salifiables. Ces caractères sont :

1^o Une saveur particulière, appelée *lixivielle*, et la propriété, plus ou moins prononcée, de dissoudre et de détruire les matières animales, même la peau vivante. Ils n'en jouissent qu'à l'état de pureté, état dans lequel on les désigne par l'épithète de *caustiques*, de *καυστικός*, brûlant. Cette dénomination est d'un usage très-fréquent, et sert principalement à indiquer que l'alcali ou la terre est libre de toute espèce de combinaison avec des acides. Par opposition, on appelait autrefois alcalis *du'cifsés* les carbonates, qui ont bien la saveur lixivielle, mais qui ne sont point doués de la causticité. On dit qu'on *caustifie* un alcali quand on le prive de l'acide carbonique, sans que celui-ci soit remplacé par un autre acide.

L'ammoniaque a une odeur qui lui est propre. Les alcalis fixes, au contraire, sont *inodores* à la température ordinaire de l'air. Mais leurs dissolutions concentrées bouillantes, et les vapeurs qui se dégagent quand des terres alcalines caustiques sont chauffées avec de l'eau, ont une odeur faible, mais caractéristique, et qui se ressemble pour tous. L'addition d'une matière organique quelconque rend cette odeur plus forte et la change un peu : c'est alors celle qu'on désigne sous le nom d'odeur de lessive.

2^o La propriété de verdir diverses couleurs végétales bleues ou rouges, par exemple le principe colorant de la violette, du chou rouge, des roses rouges, etc.; de bleuir différentes couleurs rouges, comme le tournesol et le fernambouc rougis par les acides; enfin, de faire passer au brun certaines couleurs jaunes, telles que le curcuma, la rhubarbe, le bois de Brésil. L'oxyde plombique et ses soussels partagent avec eux cette propriété à un faible degré.

Quelques uns des alcalis, les terres alcalines et l'alumine, combinés avec l'acide silicique, et moins fréquemment avec l'acide carbonique ou l'acide sulfurique, constituent la masse principale de notre globe, autant du moins qu'on en peut juger d'après ce

que nous savons jusqu'à présent sur la constitution de la croûte terrestre.

Comme les alcalis et les terres étaient connus longtemps avant la découverte de leurs radicaux métalliques, on a déduit les noms des nouveaux métaux de ceux que les alcalis ou terres portaient déjà, en y ajoutant la terminaison en *ium*. Quelques chimistes ont pensé que, pour être parfaitement conséquent, il faudrait changer les anciens noms des alcalis et des terres, en les modifiant d'après les dénominations nouvelles imposées à leurs métaux : qu'on devrait dire, par exemple, oxyde potassique au lieu de potasse, et oxyde calcique au lieu de chaux. Mais il est à craindre qu'il n'y ait là moins le désir de rester conséquent à un principe, que de faire plutôt sensation, à défaut d'autre moyen, en créant des mots nouveaux. Il faudrait alors dire aussi, pour être conséquent, oxyde hydrique au lieu d'eau; mais personne n'a songé à pousser inutilement aussi loin l'observation des règles. Outre que les noms des alcalis et des terres sont bien connus, courts, et exempts de toute équivoque, je crois d'autant plus à propos de les conserver, que ces composés forment une classe de corps parfaitement distincts des autres oxydes métalliques par leurs propriétés, et que la plupart d'entre eux jouent, soit dans la théorie, soit dans la pratique de la chimie, un plus grand rôle que les métaux et les oxydes métalliques des autres sections.

1. *Potassium (kalium).*

Humphry Davy, dont j'ai déjà eu plus d'une fois occasion de signaler les importants services rendus à la chimie, découvrit, vers la fin de l'année 1807, que quand on met de l'hydrate potassique, humecté d'eau, sur une plaque de platine communiquant avec le pôle positif d'une forte pile électrique d'au moins cent cinquante couples, ayant quatre à cinq pouces de diamètre, et qu'on conduit un fil de platine du pôle négatif sur la potasse, on voit se former, autour de l'extrémité de ce fil, une multitude de petits globules métalliques semblables à ceux du mercure, qui parfois s'enflamment et brûlent. Ces petits globules sont le radical métallique de la potasse, ou le *potassium*.

On l'obtient plus facilement et en plus grande quantité avec des piles électriques ordinaires, en se servant du mercure comme

conducteur négatif, et versant dessus une dissolution très-concentrée de potasse caustique, dans laquelle se trouvent encore quelques morceaux de potasse non dissoute. L'affinité chimique du potassium pour le mercure agit alors d'une manière si puissante, que le premier se trouve réduit, même par des piles de vingt couples, ayant un pouce et demi de diamètre. Le mercure s'épaissit peu à peu, et l'on voit s'y former de petits cristaux métalliques, dont la forme paraît être cubique, et qui sont une combinaison chimique du mercure et du potassium. Le conducteur positif doit être en or ou en platine, afin que l'alcali ne le dissolve point. Cette méthode a l'inconvénient de ne pas procurer le radical de la potasse pur, mais uni avec du mercure; combinaison que nous appelons amalgame, et qui, même lorsqu'elle est solide, ne contient qu'une très-petite quantité de potassium.

On obtient de plus grandes quantités de potassium, sans avoir recours à l'électricité, en faisant fondre de l'hydrate potassique avec du fer, à une forte chaleur de rouge blanc. Cette méthode a été imaginée par *Gay-Lussac* et *Thenard*.

Thenard décrit cette opération de la manière suivante: On prend un canon de fusil, nettoyé intérieurement et ensuite bien séché. On le fait rougir d'abord en C' (pl. I, fig. 1), puis en B', afin de pouvoir le courber comme on le voit dans la figure (1). Alors on le recouvre, depuis B'' jusqu'en C'', d'une couche d'environ neuf lignes d'épaisseur d'un lut fait avec cinq parties de sable et une de terre réfractaire. On laisse sécher ce lut à l'ombre pendant cinq à six jours; et quand il s'y forme des gerçures, on les répare avec du lut frais. Ce laps de temps écoulé, on l'expose au soleil ou à une douce chaleur, pour en achever la dessiccation. Le canon étant bien luté, on le remplit depuis B' jusqu'en C' de tournures de fer ou de fil de fer tourné en spirale, en morceaux longs de trois à six lignes, et on l'assujettit, dans un fourneau à réverbère, avec des fragments de briques et d'un lut semblable à celui qui le recouvre (fig. 2). On met alors des fragments d'hydrate potassique depuis B' jusqu'en A', et l'on adapte, d'une part, à l'extrémité supérieure A un tube de verre courbé, dont l'ouverture est bouchée par un petit vase plein de mercure M, placé au-dessous, et, d'autre

(1) On peut aussi faire cette opération à froid, en remplissant le canon de plomb fondu, et quand celui-ci s'est solidifié, le ployant avec précaution, en le battant avec une tige de bois; après quoi on fait fondre le plomb pour le retirer.

part, à l'extrémité inférieure un petit récipient de cuivre, G G', H H' (fig. 1 et 2), formé de deux pièces qui entrent à frottement l'une dans l'autre, et qu'on peut aisément désunir. Ce récipient est placé sur un support L. Son ouverture G G', tournée vers le canon, est adaptée hermétiquement au tube D', et l'autre ouverture H H' est fermée par un bouchon portant un tube de verre recourbé I. Sous la partie A' B' du canon, à la distance d'un pouce environ, on établit une grille demi-cylindrique en fer E'. Le fourneau doit être disposé de manière que la tuyère d'un soufflet se rende sous la grille (ce qui n'est point indiqué dans la figure, afin de ne pas la rendre confuse), ou qu'il s'en trouve deux aux côtés opposés du fourneau, immédiatement au milieu de la portion lutée du canon. Ces deux tuyères doivent partir d'un soufflet.

L'appareil étant disposé ainsi, on remplit le fourneau d'un mélange de charbon froid et de charbon incandescent. On met du linge mouillé en B', afin d'empêcher que le canon n'y devienne assez chaud pour que l'hydrate s'y fonde. Aussitôt que le canon est bien rouge, on commence à souffler, pour rendre la chaleur aussi forte que possible. On enlève alors le linge placé en B', et on fond l'hydrate contenu en B' B', en plaçant peu à peu sur la grille assez de charbons incandescents pour entourer cette partie du tube. L'hydrate, en fondant, coule en B, et s'y trouve en contact, à une très-haute température, avec le fer, dont une partie se convertit en oxyde aux dépens de l'eau qui constitue l'hydrate, et l'autre aux dépens de la potasse; d'où résulte un dégagement simultané de gaz hydrogène et de vapeurs de potassium, qui passent, par l'extrémité inférieure du canon, dans le récipient en cuivre. Le potassium se condense, soit dans l'extrémité C D du canon, d'où il tombe à l'état liquide dans le récipient, soit dans ce dernier lui-même. Quant à l'hydrogène, il s'échappe par le tube I. Quelquefois il entraîne du potassium non condensé, qui le rend nébuleux, et parfois alors il s'enflamme à l'air. La cause qui fait que le fer réduit le potassium, paraît être qu'il se produit une combinaison de potasse et d'oxyde ferreux, pour la formation duquel l'eau de l'hydrate ne peut point fournir une suffisante quantité d'oxygène; de sorte qu'une portion de la potasse elle-même est obligée d'abandonner le sien. Voilà pourquoi on est obligé de se servir, pour cette opération, d'un hydrate qui ait été, peu de temps auparavant, fondu au rouge dans un creuset bien couvert;

car il suffit d'une très-petite quantité d'eau, qui aurait pu être chassée par la chaleur rouge, pour empêcher toute production de potassium, et faire qu'on n'obtienne que de l'hydrogène.

Pour reconnaître si l'opération va bien, il faut faire sans cesse attention au dégagement du gaz. Si le gaz est nébuleux, il coule trop d'hydrate fondu à la fois, et l'opération marche trop rapidement. Si le dégagement du gaz se ralentit beaucoup, ce qu'on reconnaît aisément en plongeant l'extrémité du tube I dans du pétrole, on en conclut qu'il n'y a plus d'hydrate dans la partie B' B''; on entoure alors les parties B' B''' de charbons incandescents, et l'on continue de même qu'auparavant. L'opération est terminée quand le feu a été porté successivement depuis B''' jusqu'en A'; l'hydrate s'est alors écoulé de ce dernier point, et la cessation du dégagement de gaz en a été la suite. A ce moment on ferme les ouvertures A et I, chacune avec un bouchon et du lut; on retire le canon de fusil et on le laisse refroidir. On trouve alors tout le potassium dans le récipient G' G'' H' H'; on sépare la partie G' G'' de la partie H' H'; on retire le métal avec une tige de fer courbe, préalablement trempée dans du pétrole distillé, et on le conserve de la manière que j'indiquerai plus loin.

Il arrive quelquefois, au milieu de l'opération, que les gaz cessent tout à coup de se dégager par I, et qu'ils se dégagent par A. Ce phénomène annonce que l'appareil est obstrué dans l'autre point, parce que, la chaleur n'ayant point été assez forte, l'hydrate potassique a traversé le fer sans se décomposer, et s'y est solidifié. Il faut alors mettre un peu de feu autour de la partie C'' du canon, pour faire fondre l'hydrate, et, si l'on n'y parvient pas, arrêter l'opération. Quelquefois aussi il arrive qu'il ne se dégage de gaz par aucun des tubes: c'est une preuve que le lut est fondu ou fendillé; que le canon, en contact immédiat avec le charbon, a été converti en fonte, et qu'il s'y est formé un trou, par lequel s'échappent et le potassium et le gaz hydrogène. Il faut alors arrêter l'opération, qui est tout à fait manquée.

La quantité de potassium qu'on obtient de cette manière s'élève environ au quart du poids de l'hydrate. Le reste, formant à peu près les deux tiers de ce dernier, demeure combiné avec l'oxyde ferreux. Cette combinaison est très-adhérente au canon de fusil, et on ne peut la retirer que difficilement, parce qu'elle est insoluble, ou du moins très-peu soluble dans l'eau. Sa nature chi-

mique n'a point encore été examinée comme elle le mériterait. Elle paraît être une combinaison déterminée de sousoxyde ferrique et de sousoxyde potassique, dans des proportions telles, que l'oxygène du premier soit un multiple de celui du dernier. Si cette combinaison était formée de potasse et d'oxyde ferreux, elle serait décomposée par l'eau, parce que la potasse a bien plus d'affinité pour l'eau que pour l'oxyde ferreux, qui, du reste, se combine facilement avec l'eau pour former un hydrate.

On ne peut guère déduire la composition de ce résidu de la quantité de potassium obtenue dans ce cas; car beaucoup de potassium à l'état de vapeur s'en va avec le gaz hydrogène, et on ne peut pas assez exactement recueillir tout le potassium réduit. Si cependant 100 parties d'hydrate potassique donnent 23 parties de potassium, on a ainsi le tiers du potassium contenu dans l'hydrate. Or, en supposant 3 atomes d'hydrate potassique d'employés, on trouve que le fer s'est converti en sousoxyde aux dépens de 3 atomes d'eau et d'un atome de potasse, tandis que les deux autres atomes de potasse ont été réduits à l'état de sousoxyde potassique. Dans cette expérience, il faut employer le fer en excès, et au moins le triple de l'hydrate potassique. Pour éviter toute action nuisible de la part de l'oxyde de fer qui se trouve sur la paroi interne du canon et sur le fer qu'il contient, on peut, après avoir chauffé le tube au rouge, y faire passer du gaz hydrogène, qui a préalablement traversé un tube rempli de chlorure calcique; après quoi on introduit l'hydrate, quand on ne voit plus d'eau se déposer dans le tube I. Le gaz hydrogène réduit tout l'oxyde de fer à l'état de fer métallique, et l'eau qui résulte de là est entraînée par le gaz hydrogène.

Brunner a ensuite perfectionné cette méthode, à tel point qu'on peut se procurer à moins de frais des quantités de potassium plus considérables que par la méthode précédente. On introduit dans une cornue de fer forgé du tartre charbonné (mélange intime de carbonate potassique et de charbon produit par la décomposition de l'acide tartrique), mêlé avec un quatorzième du poids du tartre de charbon de bois, qui est destiné à empêcher la masse de se fondre, parce qu'alors elle est sujette à passer dans le col de la cornue, qu'elle obstrue en s'y solidifiant. On fait rougir cette cornue dans un bon fourneau à vent, et l'on reçoit sous du pétrole, dans un vaisseau convenablement disposé, son col, qui doit avoir

une direction presque perpendiculaire. Pendant l'opération il se dégage une grande quantité de gaz, et en même temps le potassium se dépose dans le col de la cornue, ou coule goutte à goutte dans le pétrole. *Brunner* assure que, par ce moyen, le tartre donne trois pour cent de son poids de potassium.

Les vaisseaux dont il est le plus avantageux de se servir pour cette opération sont ceux de fer battu, qui contiennent le mercure du commerce; mais il faut avoir soin de les faire d'abord rougir à blanc, afin de chasser tout le mercure qui pourrait y être demeuré, et qu'on ne parvient souvent à expulser totalement qu'en soufflant dans le vaisseau rouge, avec un soufflet à main, pour chasser ses vapeurs. On remplit ensuite le vase d'une masse obtenue en carbonisant le tartre cru, ou en brûlant un mélange de deux à trois parties de tartre cru avec une partie de nitre, et à laquelle on ajoute encore depuis un dixième jusqu'à un huitième de son poids de charbon en poudre. A l'orifice du vase, qui doit être muni de pas de vis, on visse un bout de canon de fusil long de six à huit pouces, servant à conduire les produits volatils. Il suffit même que ce canon y entre à frottement, et s'y adapte d'une manière exacte sans être vissé. Le vase est alors placé horizontalement, l'extrémité postérieure reposant sur une pierre, dans un fourneau à vent, comme l'indique la fig. 3, pl. I, où A représente le vase de fer plein de la masse de potasse, et B une brique réfractaire qui le supporte. Il est très-avantageux aussi de placer, entre la paroi du fourneau et le fond du vase, un morceau de brique qui assujettisse le vase, et l'empêche de se déplacer pendant l'opération. Dès que toute l'humidité est partie et la masse légèrement rouge, on visse le tuyau C, pour le passage duquel on a ménagé une ouverture convenable dans le fourneau. Si la vis ne ferme pas bien, on couvre le joint avec un peu de lut argileux. Le tuyau C ne doit pas être plus long qu'il ne faut pour traverser la paroi du fourneau, et s'adapter ensuite à l'orifice d'un récipient (1). Dès que des vapeurs vertes commencent à se dégager de la masse incandescente, c'est un signe que la réduction commence. On adapte alors un récipient en plaques de cuivre (fig. 4), qui se compose de deux pièces. D est la partie supérieure, un mince parallépipède, haut

(1) Il est nécessaire, pour rendre le tube aussi court que possible, que la paroi du fourneau soit à cet endroit plus mince qu'ailleurs, ce qu'on obtient en y adaptant un morceau de tôle épaisse ou un fragment d'un grand creuset de graphite.

d'environ dix pouces, sur cinq à six de large dans un sens, et dix-huit lignes à deux pouces dans l'autre, et ouvert par le bas. Tout près du côté *a*, il est intérieurement partagé en deux moitiés, jusqu'aux deux tiers de sa hauteur, par une cloison qui a pour but de prolonger le chemin que le gaz doit parcourir, et de diriger celui-ci vers le bas. Sur chacun de ses côtés les plus étroits, il présente en haut un tuyau court, dont l'un, *d*, est destiné à recevoir l'orifice du tuyau adapté au vase de réduction, et doit, par conséquent, s'y ajuster d'une manière exacte; tandis qu'on introduit dans l'autre, *a*, un bouchon que traverse une tige mince de fer *ee*, pour lequel est percé également un trou dans la cloison *bb*. Cette tige est destinée à être introduite dans le tuyau conducteur, pour le maintenir libre. La fig. 5 représente le même vaisseau parallépipède vu par un de ses côtés les plus étroits, afin de montrer comment un petit tube *g*, soudé dans sa partie la plus large, ménage une issue au gaz. Pour cela, on adapte à ce tube un bouchon, que traverse un tube de verre recourbé, un peu large, que l'on peut plonger à volonté dans le vase *G*, contenant du pétrole. *E* est un autre vaisseau parallépipède en plaques de cuivre, dans lequel *D* s'adapte exactement, de manière à pouvoir y plonger jusqu'au fond. On verse du pétrole, jusqu'à quelques pouces de hauteur, dans ce vaisseau. Le joint en *d* est couvert de lut à l'huile de lin, dont on enduit aussi le joint entre *D* et *E*, pour empêcher l'eau d'entrer ou l'huile de sortir par là. *E* est plongé à son tour dans un autre vaisseau *F*, plein d'eau froide, que l'on renouvelle souvent, ou qu'on refroidit avec de la glace. La fig. 5 représente l'appareil monté, vu par devant; et la fig. 3 le montre vu de haut en bas. Il faut aussi, dans cette opération, être attentif au dégagement de gaz; car lorsqu'il cesse, c'est une preuve que le tuyau du vase de réduction s'obstrue. On se sert, pour déboucher celui-ci, de la tige en fer *ee*, dont l'extrémité cachée dans l'appareil se termine par un foret ordinaire et bien tranchant, et qu'on fait entrer dans le tuyau dès que le gaz commence à sortir en moindre quantité. Il faut avoir soin de pratiquer une marque sur cette tige, pour savoir de combien sa pointe pénètre dans l'appareil.

L'opération chimique par laquelle la potasse se trouve réduite dans ce procédé est fort compliquée, et n'a pas encore été suffisamment étudiée. Il n'y a qu'une très-petite quantité de potassium qui passe à l'état métallique; une portion assez considérable se

convertit en une masse noire, infusible, qui passe avec le métal, et qui est la cause de l'obstruction solide du tuyau. Cette matière n'est pas également abondante dans tous les cas, et sa quantité paraît varier d'après celle du charbon en poudre qu'on a ajoutée. Si la tige en fer n'est point terminée par un foret avec lequel on puisse dégorgé le tuyau, celui-ci ne tarde pas à s'obstruer complètement. Il faut alors éloigner le feu. A cet effet, le fourneau doit avoir été disposé de manière que les barres de fer qui forment la grille puissent être retirées promptement et toutes à la fois, sauf les deux du milieu, sur lesquelles l'appareil repose; les charbons tombent alors tout d'un coup dans le cendrier. Dès que le vaisseau est un peu refroidi, on enlève le récipient, et l'on perce le tuyau avec un foret très-fort, trempé dans du pétrole. Il faut bien se garder, en opérant cette perforation, de laisser pénétrer la moindre humidité jusqu'à la masse, parce qu'il pourrait en résulter une violente explosion, qui chasserait une portion de la masse brûlante hors du vaisseau, et pourrait même faire sauter le foret des mains de l'opérateur, qui courrait le risque de se brûler. Le tuyau une fois nettoyé, on rétablit la grille, on lute le récipient, et on reprend l'opération.

Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz sans que le tuyau soit obstrué, l'opération est terminée. Le vaisseau de réduction se trouve alors vide, ou bien il ne contient plus qu'un excès de charbon ou de carbonate potassique, avec des sels qui ne se décomposent point dans ce cas, tels que du sulfure, du cyanure et du chlorure potassiques. Le potassium est rassemblé au fond du récipient, dans l'huile de pétrole. Si l'opération a bien marché, la plus grande partie du produit est du potassium métallique, en globules plus ou moins gros, et en masses arrondies, d'un gris plombé. Entre ces globules se trouve une matière, en partie pulvérulente et en partie agglomérée, qui résulte de la perforation du tuyau engorgé.

La plus grande partie du potassium, provenant du tartre et du nitre, s'échappe avec le gaz, dans un état de combinaison qui n'est pas encore connu. Cette combinaison gazeuse brûle avec une flamme blanche mêlée de rouge, et laisse de la potasse régénérée. Il s'en dépose une matière blanche, grise, ou quelquefois noire, qui devient verte et s'enflamme à l'air, prend une teinte rouge avec l'eau, et dont je parlerai plus au long dans la suite.

Ce qui fait que ce procédé est cependant si avantageux, c'est que les matériaux en sont peu coûteux, et qu'on peut l'exécuter assez en grand pour obtenir quatre à cinq onces de potassium à la fois.

Le potassium, condensé dans le pétrole, doit d'abord être débarrassé de la matière noire qui s'y trouve constamment mêlée, et avec laquelle il s'est en partie fondu. On en retire tout le métal, on le noue dans une forte toile humectée de pétrole, et on le met dans du pétrole, qu'on chauffe jusqu'à $+ 65^{\circ}$. On saisit ensuite la toile avec une large pince, dont les branches puissent être rapprochées par une vis, et, pressant ainsi fortement la toile, on en fait peu à peu sortir le potassium fondu. Il en jaillit sous forme de globules limpides métalliques, qui se réunissent. Cependant, le potassium ainsi obtenu contient encore du carbone, et doit être distillé dans une cornue de fer. On peut, au besoin, effectuer la distillation dans une cornue de porcelaine ou de verre; mais alors il se produit beaucoup de potasse aux dépens des éléments de la cornue. La cornue qui remplit le mieux le but qu'on se propose est faite avec une boule en fer forgé solide, munie d'un long col de fer, qui se rétrécit vers l'intérieur sous forme de cône, et dont les parois s'inclinent sous un angle de 8 à 10 degrés. A ce col on soude un tuyau de fer qui, avant la soudure, est courbé de manière à représenter un col de cornue. Le potassium est introduit dans la boule, et on le recouvre de pétrole, pour le garantir contre l'action de l'air. Le col est ensuite adapté à frottement, et son extrémité ouverte s'engage dans un récipient assez rempli de pétrole pour fermer l'ouverture du col de la cornue. La cornue est d'abord chauffée doucement, jusqu'à ce que le pétrole soit passé à la distillation; puis on élève graduellement la température, pour arriver à la chaleur la plus forte que le fourneau puisse donner. Le potassium distille alors, et tombe par gouttes dans le pétrole du récipient. On frappe de temps en temps légèrement le col de la cornue, afin que le potassium s'en détache et s'écoule. Dès que la cornue est en pleine incandescence et qu'il ne distille plus de potassium, l'opération est terminée. Il reste souvent un peu de potassium dans le col de la cornue; on l'en détache, pour le faire tomber dans le pétrole, au moyen d'un fil de fer roide, humecté de pétrole recourbé au bout. La matière qui reste dans la cornue est noire, poreuse, et développe dans l'eau le carbure d'hydro-

gène dont il a été fait mention dans le tome I, page 284. Cette matière est donc un composé de potassium et de carbone.

La matière noire, de laquelle on a retiré le potassium, donne une nouvelle quantité de ce métal lorsqu'on la soumet d'une manière semblable à la distillation par la chaleur rouge. Mais on peut aussi l'employer pour d'autres usages, par exemple, pour la préparation des acides rhodique et croconique, ainsi que je l'ai fait voir dans le tome I, page 622.

La préparation du potassium est une de ces opérations qui ne s'exécutent plus guère dans les laboratoires des chimistes. Mais on la pratique en grand dans les fabriques de produits chimiques; et le chimiste qui n'a pas les moyens de préparer lui-même le potassium, se le procure dans le commerce à un prix inférieur à ce que ce produit lui coûterait s'il le préparait lui-même.

Le potassium ressemble assez au mercure, quant à l'aspect. Il est demi-fluide à $+ 15$ degrés, plus fluide à $+ 40^{\circ}$, et complètement liquide à $+ 55^{\circ}$, température à laquelle ses petits globules se réunissent les uns aux autres, pour en produire de plus gros. A $+ 10$ degrés, il est malléable et a le brillant de l'acier poli; à zéro, il est cassant et a une cassure cristalline.

D'après les indices de forme cristalline jusqu'ici observés, il est permis de croire que le potassium cristallise dans les formes du système régulier. *Pleysschl* dit avoir obtenu une fois, pendant la distillation du potassium, une petite masse attachée au col de la cornue et recouverte de cristaux cubiques. A une température voisine de la chaleur rouge, il commence à bouillir, se volatilise, et se convertit en un gaz d'un beau vert, qui se condense en gouttelettes à la surface des corps froids. Son poids spécifique, dans son plus grand état de pureté, est $= 0,865$ à $+ 15$ degrés.

Suivant *de Bonsdorff*, le potassium conserve, aux températures ordinaires de l'air, parfaitement son état métallique, dans l'oxygène aussi bien que dans l'air atmosphérique, pourvu que ceux-ci soient parfaitement exempts de gaz acide carbonique et de gaz aqueux; mais dans l'air atmosphérique ordinaire, mêlé de gaz acide carbonique et de gaz aqueux, il s'oxyde peu à peu sans phénomène lumineux. Quand on le chauffe jusqu'au point où il se volatilise, il prend feu et brûle d'une manière très-vive. L'étincelle électrique l'enflamme également. Il est, de tous les corps connus, celui qui a le plus d'affinité pour l'oxygène; de sorte qu'on

a de la peine à le conserver sans qu'il soit atteint d'oxydation. A une haute température, il réduit presque tous les corps oxydés que l'on connaît. Chauffé suffisamment, il s'enflamme et brûle dans tous les gaz qui contiennent de l'oxygène, tels que l'oxyde nitrique et l'oxyde nitreux, l'acide carbonique, l'oxyde carbonique, etc. Il peut aussi prendre feu et brûler dans le gaz sulfide hydrique, le gaz phosphure dihydrique, le gaz acide chlorhydrique, etc. La manière ordinaire de le conserver consiste à le tenir dans des flacons bouchés, sous du pétrole. Le pétrole qu'on emploie pour cela doit être exempt d'humidité, ce qu'on obtient en le tenant pendant quelques jours renfermé dans un flacon fermé, contenant de larges fragments de chlorure calcique fondu. Ce mode de conservation est incommode, en ce qu'on a de la peine ensuite à le débarrasser de l'huile qui y adhère; mais il s'y conserve très-bien, et j'en possède des morceaux qui sont gardés ainsi depuis vingt ans. L'huile s'épaissit, et forme, avec la potasse produite par l'oxygène de l'air qui s'introduit dans le flacon chaque fois qu'on l'ouvre, une masse molle et brune, qui entoure le métal. Lorsqu'on veut l'employer, on purifie facilement le potassium en l'introduisant, après avoir enlevé la plus grande partie de la matière savonneuse, dans un tube de verre étiré en une pointe fine, et en l'exprimant au moyen d'une tige enveloppée d'éponge et mouillée de pétrole. Le tube est chauffé dans du pétrole jusqu'à la fusion du potassium; et lorsqu'on veut faire usage de celui-ci, on retire le tube et on y fait descendre la tige, de manière à ce que le métal tombe avec tout son éclat là où on veut l'employer.

Si l'on fait chauffer du potassium dans du gaz *hydrogène*, ce dernier diminue de volume, et il acquiert la propriété de s'enflammer à l'air, tant qu'il est encore chaud; mais, à mesure qu'il se refroidit, le potassium se condense, et le gaz cesse d'être inflammable. Le potassium paraît donc ne point être combiné chimiquement avec l'hydrogène, comme semblent l'admettre plusieurs chimistes. *Gay-Lussac* et *Thenard* ont trouvé que, quand on le chauffe dans du gaz hydrogène jusqu'à une certaine température inférieure à la chaleur rouge, il absorbe ce gaz et se convertit en une masse pulvérulente grise, qui, mêlée avec du mercure, dégage du gaz hydrogène, tandis que le potassium passe à l'état d'amalgame, et qui, jetée dans l'eau, donne un quart de plus de gaz hy-

drogène que le potassium non hydrogéné. Cette masse s'enflamme spontanément dans le gaz oxygène et à l'air. Elle se compose de 3 atomes de potassium et de 1 équivalent ou 2 atomes d'hydrogène. D'après *Jacquelin*, qui a constaté la propriété du potassium d'absorber le gaz hydrogène, cette absorption n'a lieu que dans certaines limites de la température, au delà desquelles ces corps se séparent l'un de l'autre par la chaleur; mais l'absorption recommence dès que la température est abaissée de nouveau. *Jacquelin* l'a employé pour la séparation de petites quantités d'hydrogène et de nitrogène.

Le potassium, mis en contact avec l'eau, prend feu et brûle avec une flamme rouge. Si l'on en jette un morceau à la surface de l'eau, il s'y promène sous la forme d'un globule embrasé rouge, et laisse, quand la flamme est éteinte, un petit globule transparent, qui disparaît en pétillant; c'est de la potasse fondue, qui fait une légère explosion, causée par la chaleur développée par sa combinaison avec l'eau. Dans cette expérience, il faut avoir sous la main une cloche de verre, que l'on renverse sur le petit globule transparent au moment où la flamme s'éteint; car par son explosion, qui, en elle-même, n'est ni violente ni dangereuse, ce petit globule projette des gouttelettes fines de lessive caustique qui endommagent les habits, et peuvent blesser dangereusement les yeux.

Lorsque l'on jette du potassium sur de la glace, il s'y embrase également et s'y meut d'une manière irrégulière. Le même phénomène arrive sur un papier humide, qu'on a teint avec de la rhubarbe ou du curcuma; et le chemin que le globule a parcouru est marqué par un sillon brun, indiquant la réaction de l'alcali. La flamme que l'on observe dans cette combinaison est due presque uniquement à du gaz hydrogène; car c'est aux dépens de l'eau que le potassium brûle.

Si l'on jette du potassium sur du mercure dont la surface soit humide, comme celui sur lequel on a fait passer l'haleine, l'enduict humide recule aussitôt, et le mercure redevient net jusqu'à une grande distance du potassium. Celui-ci est agité d'un mouvement gyroïre continu à la surface du métal, et se convertit en hydrate potassique, sans dégagement de lumière. Plus le globule devient petit, plus l'humidité répandue à la surface du mercure augmente de nouveau; de manière qu'il finit par ne plus se mou-

voir que dans les limites d'un très-petit cercle, et qu'au moment où les dernières traces du potassium disparaissent, la surface du mercure se trouve couverte d'une couche mince d'hydrate potassique, dissous dans l'eau, qu'il a attirée de l'air. Le mouvement du potassium paraît être une suite de l'oxydation par l'humidité. Ce mouvement paraît provenir d'un développement de gaz hydrogène, et être analogue à celui du camphre sur l'eau. Il se manifeste dans tous les gaz humides, même dans ceux qui ne contiennent pas d'oxygène; mais il n'a pas lieu dans ceux qui sont parfaitement exempts d'eau, ni dans l'air et l'oxygène secs.

Le poids atomique du potassium est de 489,916, et il a pour symbole K.

Le potassium a trois oxydes : le sousoxyde, l'alcali et le sur-oxyde.

1° *Le sousoxyde de potassium* s'obtient en faisant chauffer le métal dans de l'air qui ne contient point assez d'oxygène pour le convertir en potasse, ou en exposant un mélange d'une partie de potassium et de $1 \frac{1}{6}$ d'hydrate potassique à une température qui ne doit point dépasser + 300 degrés. On l'obtient aussi, mêlé avec du silicium, en chauffant du potassium dans des vaisseaux de verre dont les principes constituants, la potasse et l'acide silicique, se décomposent. Tant que ce sousoxyde est chaud, il a une teinte rouge grisâtre; mais, après le refroidissement, il est gris. Chauffé à l'air, il s'enflamme facilement, souvent déjà à une température de + 20 à + 25 degrés; il prend feu au-dessous de la chaleur rouge, et se convertit en suroxyde potassique. Il s'oxyde aux dépens de l'eau et passe à l'état de potasse, avec dégagement de gaz hydrogène, mais sans inflammation. Chauffé dans le vide, sur du platine ou sur du fer, il se décompose, à la chaleur du rouge blanc, en potassium qui se volatilise, et en potasse qui reste. On ne connaît point encore parfaitement sa composition; on présume que le potassium s'y trouve combiné avec moitié moins d'oxygène que dans la potasse. S'il en est ainsi, il contient 2 atomes de potassium et un atome d'oxygène, et sa formule est K_2O ou \dot{K} .

2° *La potasse* se rencontre, dans la nature, comme partie constituante de divers matériaux et dans certains corps organisés. Elle se trouve dans les minéraux les plus répandus, dans le feldspath et le mica, dont le premier en renferme un sixième de son poids, et le second une quantité variable, communément un

douzième environ. La manière la plus ordinaire de l'obtenir consiste cependant à l'extraire des cendres des végétaux, de ceux, par exemple, que nous brûlons dans nos foyers; on l'en retire en grand pour les besoins du commerce, qui la connaît sous le nom de *potasse*. De là le nom de *potassium*. Dans les langues d'origine gothique, telles que l'allemand, le suédois et le hollandais, ce métal est appelé *kali*um; et l'oxyde, qui constitue une base, a reçu le nom de *kali*, pour le distinguer de la *potasche* (nom allemand qui signifie cendres en pot, et qui est réservé plus particulièrement au carbonate potassique impur du commerce). Le nom de *kali* est d'origine arabe; les savants arabes l'employaient, comme encore maintenant, avec l'article *al* (*al kali*), pour désigner tous les alcalis, qu'ils prenaient pour un seul et même corps. Autrefois la potasse était aussi nommée *alcali végétal*; mais, après que *Klaproth* l'eut découverte aussi dans des corps inorganiques, on ne tarda pas à trouver qu'elle est plus répandue dans le règne minéral que la soude, à laquelle on donnait, par opposition, le nom d'*alcali minéral*; et depuis lors ces deux dénominations sont totalement abandonnées.

La potasse se rencontre si rarement libre de toute combinaison, qu'il est difficile de l'avoir pure. La forme la plus ordinaire sous laquelle nous la connaissons est celle d'hydrate, qui nous l'offre par conséquent combinée déjà avec de l'eau.

On ne peut obtenir de la *potasse anhydre* qu'en brûlant du potassium dans la quantité de gaz oxygène sec nécessaire pour convertir ce métal en alcali. Trop peu d'oxygène donne lieu à la formation d'une certaine quantité de sousoxyde; trop, à du suroxyde. On peut aussi s'en procurer en faisant fondre une partie de potassium avec 1,4 d'hydrate potassique; l'eau de l'hydrate se trouve alors décomposée, il se dégage du gaz hydrogène, et se forme 2,3 parties de potasse anhydre. Cette dernière est blanche, tirant un peu sur le gris. Elle entre en fusion à la chaleur rouge, et se volatilise à une température fort élevée. La masse fondue est dure; elle a une cassure conchoïde, et son poids spécifique surpasse celui de l'hydrate. Elle s'unit à l'eau avec la plus grande violence; et si les deux corps ont été employés en proportions justes, l'hydrate qui en résulte subit la fusion ignée et devient rouge.

La potasse se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Potassium.....	83,05	1
Oxygène.....	16,95	1

Poids atomique = 585,916; formule = KO ou K̄.

On obtient l'*hydrate potassique* dans tous les cas où l'on cherche à se procurer la potasse en la dégageant d'autres combinaisons. Je vais faire connaître brièvement la méthode que l'on suit pour le retirer du bois.

Les cendres de la plupart des plantes donnent de la potasse, quand on les lessive avec de l'eau. Plusieurs pays riches en forêts, tels que la Suède, la Pologne, la Russie et l'Amérique du nord, fabriquent cet alcali en grand. On réduit une grande quantité de bois en cendres, qu'on lave d'abord avec de l'eau froide, puis avec de l'eau bouillante. La potasse est dissoute, ainsi que tous les autres sels contenus dans les cendres, tandis que les terres restent. On évapore les dissolutions jusqu'à siccité, et l'on obtient ainsi un sel noir, que l'on blanchit ensuite par la calcination; après quoi on le verse dans le commerce sous le nom de *potasse calcinée*.

La potasse du commerce n'est point pure. L'alcali s'y trouve combiné en partie avec de l'acide carbonique, en partie avec de l'acide silicique, et mêlé avec des sels de la cendre, qui consistent principalement en sulfate et chlorure potassiques, et quelquefois aussi en une petite quantité de carbonate sodique (1).

Pour obtenir la potasse pure jusqu'à un certain point, on la fait dissoudre dans de l'eau bouillante, on filtre la dissolution, et on l'évapore jusqu'à ce qu'elle cristallise. Les sels étrangers se déposent; et lorsqu'après plusieurs évaporations successives il ne se forme plus de cristaux, la lessive qui reste est évaporée, à siccité,

(1) Quoique j'aie l'occasion, dans la chimie végétale, de donner la composition des cendres de différentes espèces de bois, je crois cependant utile de rappeler ici que la potasse du commerce contient tous les sels solubles de la cendre du bois employé à sa fabrication, et que ces sels peuvent beaucoup varier, tant d'après les différentes espèces de bois, que d'après le terrain dans lequel celles-ci ont végété. D'après les recherches de *Berthier*, la potasse tirée des espèces de bois les plus communes varie dans sa composition comme il suit :

	Chêne.	Tilleul.	Bouleau.	Sapin.	Pin.
Potasse avec plus ou moins de soude.	64,1	60,64	79,5	65,4	47,00
Acide carbonique.....	24,0	27,42	17,0	30,2	20,75
Acide sulfurique.....	8,1	7,53	2,3	3,1	12,00
Acide chlorhydrique.....	0,1	1,80	0,2	0,3	6,60
Acide silicique.....	0,2	1,61	1,0	1,0	1,33

dans une bassine de fer bien décapée. Une autre méthode de purifier la potasse, plus expéditive, mais qui cause plus de déchet, consiste à verser sur la matière un poids égal au sien d'eau de pluie froide, et à la laisser ainsi pendant deux jours en la remuant de temps en temps; on filtre ensuite la dissolution à travers une toile, et on l'évapore à siccité. Ce procédé est celui qu'on emploie dans les pharmacies; mais il ne débarrasse pas entièrement la potasse des sels qui s'y trouvaient mêlés, et lui laisse d'ailleurs tout l'acide silicique qu'elle contenait.

Quand on a besoin d'une potasse parfaitement pure, pour des expériences de chimie, il faut se la procurer d'une autre manière. A cet effet, on mêle exactement ensemble deux parties de surtartrate potassique (crème de tartre) et une partie de nitrate potassique bien purifié (salpêtre), et on brûle ce mélange dans une poêle de fer, que l'on a soin de chauffer d'abord jusqu'à ce que son fond commence à rougir; après quoi on l'y projette par petites portions, qu'on laisse brûler l'une après l'autre. L'acide tartrique, qui, indépendamment de l'oxygène, contient encore du carbone et de l'hydrogène, brûle aux dépens de l'oxygène et de l'acide nitrique; de sorte que ces deux acides se décomposent réciproquement: quant à la potasse, avec laquelle ils étaient combinés, elle reste, mais mêlée avec une certaine quantité de charbon provenant de l'acide tartrique. On peut aussi brûler la crème de tartre seule jusqu'à ce que la masse devienne blanche, et l'on obtient de cette manière une potasse tout aussi pure. Ce procédé a même l'avantage de donner un produit dans lequel il n'y a point de sel marin, dont le salpêtre raffiné est fréquemment souillé. Mais la combustion ne doit point se faire dans des creusets de grès ou d'argile, parce qu'alors la potasse contiendrait de l'acide silicique ou de l'alumine. La masse charbonneuse qui en résulte est arrosée avec de l'eau; on filtre la dissolution, et on l'évapore ensuite dans un vaisseau d'argent ou de fer.

La potasse ainsi obtenue est exempte, à la vérité, de toute base salifiable étrangère; mais elle est encore combinée avec de l'acide carbonique, dont il faut la débarrasser en la caustifiant. Voici comment on y arrive: on prend une partie de carbonate potassique purifié par la calcination de toutes les matières organiques qui pouvaient y adhérer, et on le fait dissoudre dans sept à douze parties d'eau, dans un vase de fer poli. Si la dissolution n'est pas

limpide, on la laisse en repos, pour qu'elle s'éclaircisse; après quoi on la décante. La filtration n'est point à conseiller dans ce cas, parce que la potasse ainsi concentrée dissout volontiers quelques portions de papier, qui font que, ramenée à l'état caustique, elle prend une teinte jaune ou brunâtre. On fait bouillir la liqueur claire dans le vaisseau de fer, et, pendant qu'elle bout, on y ajoute peu à peu de petites quantités d'hydrate calcique réduit en bouillie liquide, avec un peu d'eau. On s'arrange de manière que ces additions successives n'interrompent point l'ébullition; et chaque fois on laisse la lessive bouillir quelques minutes, avant d'y verser une nouvelle quantité de bouillie. L'hydrate d'une partie et demie de chaux pure est plus que suffisant pour enlever l'acide carbonique d'une partie de carbonate potassique. On choisit pour cela un calcaire pur, de préférence du marbre blanc, qu'on calcine, et qu'ensuite on humecte avec de l'eau distillée, de manière à ce qu'il s'échauffe et se délite; après quoi on l'arrose d'une plus grande quantité d'eau, jusqu'à ce qu'il ait acquis la consistance d'une bouillie claire. Quand on a ajouté environ la moitié de l'hydrate calcique, on prend un échantillon de la liqueur bouillante, tout au plus une cuillerée à café; on l'étend d'un peu d'eau, on la filtre à travers du papier, et on la verse dans un acide, de l'acide nitrique, par exemple: si, en remuant la liqueur, il ne se produit pas d'effervescence, c'est-à-dire qu'il ne se dégage point d'acide carbonique, c'est une preuve que la lessive est suffisamment caustifiée; dans le cas contraire, il faut continuer l'opération, jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité de lessive, mise à l'essai, ne fasse plus effervescence. On doit toujours, dans cette épreuve, verser l'alcali dans l'acide, parce que l'effervescence se manifeste ainsi sur-le-champ; au lieu que, quand on procède en sens inverse, l'alcali caustique est saturé le premier, et l'on est obligé d'ajouter un excès d'acide pour déterminer le phénomène de l'effervescence.

Deux motifs commandent d'entretenir continuellement l'ébullition pendant le cours de cette opération. Le premier est que le carbonate calcique qui se forme est alors grenu et pesant, ce qui fait qu'il tombe au fond du vase; l'autre est que la masse précipitée a le temps de se lier lorsque l'ébullition, ou plutôt le mouvement causé par elle, s'arrête; car ensuite ce mouvement n'a lieu que difficilement et par saccades. Si l'on ajoutait toute la chaux à la fois, et qu'on chauffât ensuite la liqueur jusqu'à la faire bouillir, on obtiendrait le carbonate

calciqne sous la forme d'une masse volumineuse qui retiendrait la lessive comme une éponge, de manière qu'on aurait de la peine à l'en séparer. — Lorsque l'essai indique que la liqueur est parfaitement caustique, ou exempte d'acide carbonique, on la laisse refroidir, pour que la plus grande partie de la chaux se précipite, en ayant soin de bien couvrir le vase, afin d'empêcher le renouvellement de l'air; puis on la verse dans un flacon, où on la laisse s'éclaircir complètement; on nettoie bien le col de ce flacon, et on le bouche. En grand, par exemple dans les fabriques de savon, on prépare la potasse caustique sans l'emploi de l'ébullition. A cet effet, on place dans un vaisseau de bois à deux fonds, dont le supérieur est percé de petits trous, une couche de paille en guise de toile à filtrer; et sur cette couche on met un mélange intime de 2 parties de chaux brûlée, fraîchement délitée, et de 1 partie de potasse calcinée. Quelques jours après, on verse de l'eau sur le mélange, de manière à remplir tout le vaisseau. Douze heures après, cette eau est tirée au robinet, et constitue une forte lessive; puis on y verse une nouvelle quantité d'eau, qui, au bout de douze heures, est également retirée; mais c'est alors une lessive plus faible.

Dans cette opération, la chaux calcinée, c'est-à-dire exempte d'acide carbonique, se combine avec celui de la potasse, et forme ainsi un sel insoluble dans l'eau; tandis que l'alcali reste dissous dans la liqueur, parfaitement caustique, et dépouillé d'acide carbonique, mais à l'état d'hydrate. La quantité d'eau n'est pas ici indifférente. Suivant *Liebig*, 7 parties d'eau pour 1 partie de carbonate potassique, est ici la meilleure proportion. En employant moins d'eau, la potasse ne devient pas parfaitement caustique; avec 4 parties d'eau on n'enlève pas, d'après ce même chimiste, une trace d'acide carbonique, quelque prolongée que soit l'ébullition; et une solution aussi concentrée de potasse caustique prend, au contraire, l'acide carbonique du carbonate calcaïque avec lequel on la fait bouillir. *Mitscherlich* prétend que, même en employant 10 parties d'eau, on n'obtient pas une lessive entièrement exempte d'acide carbonique. Avec 50 parties, on enlève facilement tout l'acide carbonique; mais la lessive peut alors contenir en solution un peu de carbonate calcaïque. Cependant, comme on est obligé d'employer plus de chaux qu'il n'en faut pour saturer l'acide carbonique de la potasse, une partie de cette chaux excédante reste en dissolution

dans la lessive caustique. Celle-ci n'en dissout toutefois pas plus que ne ferait l'eau seule, et on l'en débarrasse en y versant goutte à goutte une dissolution de carbonate potassique, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité. A la vérité, il peut arriver alors qu'on ajoute un peu trop de carbonate alcalin ; mais il ne résulte aucun inconvénient de sa présence. Lorsque la liqueur s'est éclaircie, on la décante et on l'évapore rapidement, soit dans une capsule d'argent, soit dans une chaudière de fonte polie, jusqu'à siccité, ou jusqu'à ce qu'elle soit arrivée au degré de force qu'on désire lui procurer. Si on veut avoir de la potasse sèche, il faut la chauffer avec précaution dans un creuset d'argent, jusqu'à ce qu'elle soit à l'état de fusion rouge.

L'hydrate potassique coule comme de l'huile. On le verse sur une plaque de fer-blanc, on le coupe en petits fragments, après qu'il s'est solidifié et avant qu'il soit entièrement refroidi, et on met ces fragments dans un vase de verre bouché à l'émeri. Le tiers supérieur du bouchon est enduit de suif, et introduit à frottement dans le col du flacon, afin de préserver la potasse de l'acide carbonique et de l'humidité de l'air. Si la potasse renferme de l'acide carbonique, le carbonate potassique nage non fondu sur l'hydrate, et il faut avoir soin qu'il ne soit pas entraîné quand on le verse.

Pour les usages pharmaceutiques, on verse l'hydrate potassique fondu dans des moules secs de fer-blanc. Ces moules se composent de deux moitiés vissées ensemble et percées de trous cylindriques, de manière que la jonction partage ceux-ci par le milieu. En haut, ils sont munis d'une gouttière qui passe sur tous les trous, de manière à pouvoir les remplir tous à la fois. Dès que la potasse s'y est solidifiée, les moitiés des moules sont séparées, et les fragments de potasse cylindrique en sont retirés pour les conserver. Cette méthode présente deux grands avantages : 1^o la potasse, pendant le refroidissement, n'est pas exposée à l'air, et 2^o la forme est très-commode pour l'usage de la potasse, parce qu'il est facile d'en briser des morceaux aussi petits qu'on le désire ; et la potasse peut être conservée dans des flacons à ouvertures étroites, qui se ferment plus exactement que les flacons à larges cols et à bouchons épais.

L'hydrate potassique a une cassure cristalline ; mais on ne lui a pas encore trouvé une forme cristalline déterminée qui lui soit particulière.

On peut encore se procurer de la potasse caustique à meilleur marché, en se servant du moyen suivant : On prend de la potasse du commerce purifiée ; on la rend caustique en la traitant par la chaux calcinée, comme il vient d'être dit ; on évapore rapidement la liqueur jusqu'en consistance de miel. Alors on y verse une quantité d'alcool équivalente au tiers du poids primitif de la potasse ; on remue bien le mélange, on le fait bouillir pendant quelques minutes, et on le verse dans un flacon bouché à l'émeri. Là, il se partage peu à peu en trois couches. La plus inférieure se compose de sulfate potassique et calcique secs ; au-dessus se trouve une solution aqueuse de chlorure potassique, de carbonate et de sulfate potassique ; la couche supérieure est constituée par une solution alcoolique d'hydrate potassique, ayant une couleur de jaune brun. On enlève cette dernière à l'aide d'un siphon, et on la fait bouillir rapidement, dans un vase d'argent ou de fer poli, jusqu'à ce qu'elle se couvre d'une croûte dure et charbonneuse, surnageant un liquide incolore et de consistance oléagineuse. On verse alors ce liquide sur une plaque de tôle froide, où il se solidifie par le refroidissement ; ou bien on le transvase dans un vaisseau d'argent, et on l'y fait épaisir jusqu'à la fusion rouge. Dans le premier cas, l'hydrate potassique contient de l'eau de cristallisation, tandis qu'il n'en contient point dans le second. — Ce procédé a l'avantage d'éliminer tous les sulfates ; mais l'alcool dissout un peu de chlorure potassique, en même temps que de l'hydrate ; et quand la croûte charbonneuse paraît à la surface de la liqueur évaporée, il se forme un peu d'acide carbonique provenant de la décomposition de l'alcool ; en sorte qu'une petite quantité de carbonate potassique se mêle à l'hydrate. On peut aussi employer ce procédé avec avantage pour améliorer une potasse caustique imparfaitement pure, ou en partie carbonatée, qu'on a déjà.

L'affinité de la potasse par l'eau est telle, qu'on ne peut point la débarrasser, par la chaleur, de celle qui la constitue à l'état d'hydrate. Celui-ci fond avant de rougir, et, lorsqu'il est arrivé à la fusion rouge, il se volatilise, si l'opération se fait à vase ouvert, et répand des vapeurs blanches, qui ont une odeur alcaline. L'eau ne peut donc être séparée de la potasse que par l'addition d'un autre corps oxydé, avec lequel l'alcali se combine, ou par l'action d'un corps combustible qui chasse l'hydrogène, à la place duquel il se combine avec l'oxygène et la potasse. Or,

dans l'un et l'autre cas, on obtient celle-ci combinée avec un autre oxyde. Dans l'hydrate potassique, l'eau et l'alcali contiennent autant d'oxygène l'un que l'autre.

L'hydrate potassique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Potasse.....	83,99	1
Eau.....	16,01	1

Poids atomique, = 702,40 ; formule = $\dot{K}\dot{H}$.

On peut cependant combiner l'hydrate, sans qu'il perde la forme solide, avec une plus grande quantité d'eau encore, laquelle doit être considérée comme eau de cristallisation. On obtient cette combinaison à l'état cristallisé, en évaporant une dissolution d'hydrate potassique jusqu'à ce qu'elle soit très-concentrée, et la laissant ensuite longtemps en repos dans un vase clos et en un endroit frais. Suivant *Walther*, ces cristaux sont des rhomboèdres pointus, dont les arêtes sont d'ordinaire remplacées par des faces. Ils se composent, d'après ce même chimiste, de 51,1 pour cent de potasse et de 48,9 pour cent d'eau ; de là leur formule = $\dot{K}\dot{H}^4$. Placés dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, ils s'effleurissent ; et 2 atomes de $\dot{K}\dot{H}^4$ perdent 7 atomes d'eau, de manière que ce qui reste se compose de $2\dot{K} + 3\dot{H}$ et 21,5 pour cent d'eau. Cet hydrate cristallisé ne développe pas de chaleur pendant sa dissolution ; la température est, au contraire, abaissée. Mélangé avec de la neige, il produit un froid intense. Il absorbe très-rapidement l'acide carbonique de l'air, tandis que l'hydrate potassique, qui s'est solidifié après la fusion ignée, absorbe l'acide carbonique lentement ou à peine, lorsque l'air est sec. Cette circonstance ne doit pas être perdue de vue dans le cas où l'on emploie l'hydrate potassique pour absorber l'acide carbonique dans un mélange de gaz.

L'hydrate potassique, tant cristallisé que fondu, attire l'humidité de l'air, et se résout promptement en liquide, même à la température de — 12 degrés. Quand on fait dissoudre l'hydrate fondu dans de l'eau, il se dégage de la chaleur ; et si la quantité d'eau est petite, cette chaleur s'élève jusqu'au delà du point d'ébullition de l'eau. Dans des vaisseaux ouverts, il commence par tomber en déliquescence, puis il se convertit en carbonate potassique. Mais lorsqu'on le conserve dans des flacons mal bouchés, il se couvre d'une croûte blanche et molle, composée de carbonate alcalin devenu humide.

L'hydrate potassique a une saveur âcre, brûlante, et détruit instantanément la peau de la langue, lorsqu'il est tant soit peu concentré. Quand il se trouve sali par des substances organiques, il acquiert une odeur forte et désagréable, la même qui caractérise la lessive ordinaire. Il dissout les substances animales, telles que les poils, la soie, etc., comme aussi les huiles grasses, et se convertit, avec ces dernières, en savon blanc ou vert. C'est de là qu'on a donné le nom de *lessive des savonniers* à la dissolution concentrée de potasse caustique. Il dissout aussi le soufre et divers sulfures métalliques. Il se dissout dans les acides sans effervescence, comme je l'ai déjà dit, parce qu'il ne contient plus d'acide carbonique. Il dissout l'alumine, et, par la fusion, l'acide silicique, avec lequel il forme du verre. Voilà pourquoi on ne doit point évaporer sa dissolution concentrée dans des vases de verre, qu'il attaquerait, et auxquels il enlèverait de la silice. Cette propriété va si loin, que, quand on conserve une dissolution aqueuse d'hydrate potassique dans un flacon de verre bouché à l'émeri, et qu'il se glisse un peu de liqueur entre le bouchon et le col dépoli du vase, le verre se trouve attaqué en cet endroit, quoique l'hydrate n'exerce aucune action sur les parois mêmes du flacon, que préserve le poli de leur surface ; il se forme, entre le bouchon et le flacon, une nouvelle combinaison qui acquiert, en peu de temps, une solidité telle qu'on ne peut plus retirer le bouchon, et qu'il faut briser le col du flacon quand on veut se servir de la liqueur que celui-ci renferme. Comme la dissolution d'hydrate potassique dans l'eau est un des réactifs dont on ne peut point se passer dans les expériences de chimie, il faut toujours en avoir une certaine quantité à sa disposition. La meilleure manière de la conserver consiste, après avoir versé la liqueur dans le flacon, à bien essuyer le col et le bouchon, et à les enduire d'un peu de suif, afin que le vase soit fermé hermétiquement. Chaque fois qu'on a besoin de la dissolution, on en aspire la quantité nécessaire au moyen d'une pipette, c'est-à-dire d'un tube de verre étroit, et soufflé en boule à sa partie moyenne ; ensuite on retire la pipette, de manière à ne laisser tomber aucune goutte du liquide sur ou dans le goulot du flacon. Lorsqu'un flacon commence à être attaqué par une dissolution alcaline qu'on y a conservée pendant longtemps, le verre est ordinairement plein de petites fissures ; et si l'on transvase la liqueur dans un autre flacon, on trouve que sa face interne est dépolie.

Il est souvent utile de connaître la quantité de potasse contenue dans les dissolutions de cet alcali. Aussi a-t-on dressé, sur le poids spécifique de ces diverses liqueurs, des tables spéciales, parmi lesquelles la suivante, due à *Dalton*, est celle qui semble se rapprocher le plus de la vérité :

Poids spécifique de la dissolution.	Quantité d'alcali en centièmes.	Poids spécifique de la dissolution.	Quantité d'alcali en centièmes.
1,68	51,2	1,33	26,3
1,60	46,7	1,28	23,4
1,52	42,9	1,23	19,5
1,47	39,6	1,19	16,2
1,44	36,8	1,15	13,0
1,42	34,4	1,11	9,5
1,39	32,4	1,06	4,7
1,36	29,4		

L'emploi de la potasse dans les arts est très-étendu. En pharmacie, on prépare avec moins de soin, sous le nom de *Pierre à cautère*, un hydrate fondu qui sert de caustique. On a même administré à l'intérieur, contre la gravelle, et comme contre-poison, des dissolutions d'hydrate potassique étendues d'eau, et mêlées avec des substances mucilagineuses.

3° *Suroxyde de potassium*. On l'obtient, d'après *Gay-Lussac* et *Thenard*, en brûlant du potassium dans du gaz oxygène, sur un morceau de chlorure potassique fondu, ou sur une plaque d'argent. On peut ne pas brûler le métal sur du platine, qui s'oxyderait, ni sur du verre, qui en serait décomposé. Suivant *Davy*, on obtient ce suroxyde en traitant du potassium par du nitre fondu; mais alors il est moins pur, attendu qu'un excès de potassium fait qu'il se trouve mêlé de potasse, tandis qu'un excès de salpêtre y laisse un résidu d'oxyde nitrique. Le suroxyde de potassium est jaune. Il entre en fusion à la chaleur rouge, et acquiert, par le refroidissement, une texture écailleuse et cristalline. Mêlé et chauffé avec des corps combustibles, il produit une détonation plus ou moins violente. Le gaz hydrogène n'agit sur lui qu'autant qu'on les fait chauffer ensemble; alors le gaz est absorbé sans dégagement de lumière, et il se forme beaucoup d'eau. L'acide sulfureux et l'oxyde nitreux, dans lesquels on le chauffe, se convertissent en acide sulfurique et nitrique, qui saturent l'alcali. Le gaz ammoniac se décompose, dans les mêmes circonstances, avec production d'eau et

de gaz nitrogène. Quand on l'arrose avec de l'eau, celle-ci chasse l'oxygène qui le constitue suroxyde; du gaz oxygène se dégage, et de l'hydrate potassique se dissout dans l'eau. Le suroxyde se forme souvent lorsqu'on fond l'hydrate potassique dans un creuset d'argent découvert, opération dans le cours de laquelle l'oxygène de l'air atmosphérique expulse l'eau et prend sa place. De là vient que quand on a fondu l'hydrate potassique à un feu violent, il lui arrive fréquemment de se dissoudre dans l'eau en produisant une vive effervescence : le gaz qui se dégage dans ce cas est de l'oxygène. Si l'on mêle une huile grasse avec le suroxyde, il se forme une masse blanche et emplastique. Le potassium est combiné, dans cet oxyde, avec trois fois autant d'oxygène qu'en contient la potasse. Il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Potassium.	62,02	1
Oxygène.....	37,98	3

Poids atomique, = 789,916; formule, \ddot{K} .

Nitrure potassique et amidure potassique. Lorsqu'on remplit de gaz ammoniac anhydre un matras de verre maintenu sur le mercure, et qu'on y introduit à l'aide d'un fil de fer, à travers le mercure, un fragment de potassium, de manière à le faire arriver dans la boule du matras, on voit que le gaz est lentement absorbé par le potassium, qui se recouvre d'un enduit blanc. On n'a pas encore examiné si cet enduit est une combinaison de potassium avec l'ammoniaque non altérée. En chauffant la place où se trouve le potassium, au-dessus de la flamme d'une lampe à alcool, l'absorption s'effectue beaucoup plus vite; l'enduit fond, jaunit, et s'écoule aux côtés du potassium, dont la surface acquiert alors un éclat métallique. Pendant cela, l'absorption du gaz continue, la masse fondue augmente, et prend une couleur verte. Le potassium diminue et se convertit, si le gaz y est en quantité suffisante, entièrement en cette masse verte. C'est là l'amidure potassique.

L'amidure potassique est, après le refroidissement, coloré en vert olive foncé, et présente sur les bords amincis une transparence d'un brun clair. Il a une cassure cristalline, et ne conduit pas l'électricité. Il tombe au fond dans l'huile de sassafras, ayant pour densité 1,094; il ne fond qu'au-dessus de $+100^{\circ}$, s'enflamme dans le gaz oxygène, et brûle en dégageant du nitrogène et en laissant de l'hydrate potassique. Exposé à l'air, il tombe peu à peu en déliques-

cence, avec dégagement d'ammoniaque et formation d'hydrate potassique. Ce changement n'est accompagné d'aucune absorption d'oxygène de l'air. Il décompose l'eau avec production de chaleur, et formation d'hydrate potassique et d'ammoniaque. On peut le conserver dans du pétrole privé d'eau.

L'amidure potassique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Potassium.	74,493	1
Amide. { 4H= 3,152 } 25,507	25,507	1
{ 2N=22,355 }		

Poids atomique, = 791,911; formule, = $K + NH^2$.

Pendant la formation de ce corps, le gaz ammoniac est décomposé : 1 équivalent d'ammoniaque $= NH^2$ perd 2 atomes d'hydrogène, qui, sous forme de gaz, occupent la moitié du volume du gaz ammoniacal, et NH^2 s'unit au potassium. Le corps $= NH^2$ est le même que celui que nous avons, à l'occasion de l'oxamide, dans le tome I, page 605, mentionné sous le nom d'amide, et qui alors était combiné avec du carbone et de l'oxygène, tandis qu'ici il est entré en combinaison avec un corps simple. Et, mettant l'amidure potassique en contact avec l'eau, le potassium s'oxyde aux dépens de celle-ci, et l'hydrogène, qui se sépare, fournit, par le changement de 1 atome de potassium en potasse, exactement la quantité nécessaire pour transformer 1 équivalent d'amide en 1 équivalent d'ammoniaque.

L'amidure potassique a été découvert par *Thenard et Gay-Lussac*, qui en ont exactement déterminé la composition élémentaire; mais l'amide n'étant pas encore connu, ils l'ont appelé *azoture ammoniacal de potassium*.

Lorsqu'on chauffe jusqu'à une légère incandescence l'amidure potassique, sans l'ôter de l'atmosphère où il s'est formé, l'amide se décompose : 3 atomes d'amidure potassique donnent 2 équivalents d'ammoniaque, en grande partie décomposée en nitrogène et en hydrogène, et il reste un composé de 3 atomes de potassium et de 1 équivalent de nitrogène; c'est le nitrure potassique.

Le nitrure potassique est d'un gris foncé, presque noir. Chauffé à une plus forte chaleur, il commence à se sublimer, et noircit le verre dans le point où il se trouve. Le produit sublimé noircit également l'endroit du verre où il se dépose. Après le refroidisse-

ment, le nitrure potassique est friable, et facile à réduire en une poudre d'un gris foncé. Il est tout à fait opaque et conduit l'électricité. Il s'enflamme facilement et spontanément à l'air, et brûle avec une flamme d'un rouge foncé, en laissant de la potasse. Il peut être combiné avec le soufre et le phosphore, mais non pas avec le mercure; il se dissout très-rapidement dans l'eau, sans dégagement d'hydrogène, et il se forme en même temps de la potasse et de l'ammoniaque. Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Potassium.....	90,906	3
Nitrogène.....	9,094	2

Poids atomique, 1946,79; formule, = $3\text{K} + \text{N}$, ou K^3N . Ces 3 atomes de potassium, en s'oxydant aux dépens de l'eau, font dégager la quantité d'hydrogène exactement nécessaire pour former de l'ammoniaque avec le nitrogène. Ce nitrure potassique a été découvert par *Gay-Lussac* et *Thenard*, qui en ont aussi examiné la composition.

Sulfures de potassium. Le potassium se combine avidement avec le soufre en plusieurs proportions définies. Le sulfure de potassium était connu autrefois sous le nom de *foie de soufre*, et on le considérait comme une combinaison de potasse et de soufre. *Berthollet*, le premier, fit voir que sa dissolution dans l'eau contient du sulfate potassique. Il pensait que la potasse fondue et sulfurée, comme on le croyait alors, éprouvait une décomposition partielle de la part de l'eau, qu'une partie du soufre s'oxydait aux dépens de celle-ci, et qu'une autre produisait du gaz sulfide hydrique en se combinant avec l'hydrogène mis à nu. D'après cela, la dissolution de potasse traitée par le soufre devait être un mélange de sulfate potassique avec du sulfure hydrogéné de potasse, c'est-à-dire, avec une combinaison dans laquelle du soufre et du sulfide hydrique saturaient à la fois l'alcali. Cette explication fut admise généralement jusqu'en 1817, époque où *Vauquelin* émit l'hypothèse que, dans la formation du foie de soufre, le soufre réduit une portion de la potasse pour former de l'acide sulfurique avec son oxygène, tandis que le potassium réduit produit du sulfure de potassium en se combinant avec le reste du soufre. *Vauquelin* fit, à ce sujet, des expériences qui, bien que fort intéressantes, laissèrent cependant la question indécise; mais elle a été résolue depuis en faveur de la manière de voir de *Vauquelin*.

Quand on chauffe du potassium avec du soufre, il se produit un feu très-vif au moment où l'union s'opère. Les degrés de combinaison entre ces deux corps sont nombreux. On n'en connaît pas moins de sept, dont deux cependant paraissent être des combinaisons entre deux autres degrés différents de sulfuration.

Monosulfure potassique. On l'obtient, soit en réduisant du sulfate potassique avec du charbon dans des vaisseaux clos, soit en faisant rougir doucement le même sel dans un tube de verre ou de porcelaine, à travers lequel on dirige un courant de gaz hydrogène. Dans cette dernière opération, il se dégage de l'eau, le sel devient d'abord rouge, puis se fond en une masse noirâtre et opaque. Lorsqu'il ne se forme plus d'eau, l'acide est décomposé, aussi bien que la potasse, et le sulfure est produit. Après le refroidissement, celui-ci a une couleur rouge foncé, analogue à celle du cinabre, et sa cassure est cristalline. Il n'est pas très-combustible. Exposé à la flamme du chalumeau, il devient d'un rouge vif pendant un instant, mais ne tarde pas à se couvrir d'une pellicule de sulfate potassique, et à cesser de brûler. Mais si l'on mêle très-exactement du sulfate potassique avec beaucoup plus de charbon qu'il n'en faut pour le réduire à l'état de sulfure, et qu'on fasse rougir fortement la masse dans une cornue, le sulfure potassique que l'on obtient de cette manière est susceptible de s'enflammer spontanément, quand on l'expose à l'air; c'est pourquoi on lui donne le nom de *pyrophore*. Suivant *Gay-Lussac*, deux parties de sulfate potassique et une partie de noir de fumée donnent un pyrophore, dont la moindre parcelle brûle en étincelant à l'air. Cette grande inflammabilité tient à la division extrême du sulfure potassique, que le charbon interposé entre ses molécules a empêché de s'affaïsser. J'aurai occasion de faire voir, en parlant du fer, qui peut devenir aussi un pyrophore, combien grande est la différence d'inflammabilité des corps combustibles, suivant qu'ils sont excessivement divisés, ou réunis en masse.

Le monosulfure potassique attire l'humidité de l'air, et se convertit en un liquide jaunâtre. Il se dissout dans l'eau sans la colorer.

Pour obtenir le sulfure potassique par la voie humide, on prend une dissolution de potasse caustique, que l'on partage en deux portions égales; on sature parfaitement une de ces portions avec du sulfide hydrique, et l'on chasse ensuite le sulfide en excès qui

peut être dissous dans la liqueur, en chauffant celle-ci dans une cornue à travers laquelle on fait passer du gaz hydrogène. On mêle alors l'autre portion d'alcali caustique avec cette liqueur. La première portion se trouve convertie d'abord en sulfure potassique, puis en sulfhydrate potassique, par l'absorption d'une quantité de sulfide hydrique égale à celle qu'il avait décomposée en premier lieu. Si alors on ajoute la seconde portion de l'alcali dissous, celui-ci est converti en sulfure potassique par le sulfure hydrique, sans qu'il reste aucun excès ni de l'un ni de l'autre. En continuant à évaporer la dissolution dans le gaz hydrogène, on obtient une liqueur épaisse qui est tout à fait incolore, et qui ne cristallise point. De l'alcool, ajouté en petite quantité, sépare le sulfure potassique sous la forme d'un liquide épais, oléagineux, qu'une plus grande quantité d'alcool dissout. Si l'air n'a point été parfaitement exclu, il reste un peu d'hyposulfite potassique non dissous. Le sulfure potassique ainsi obtenu a une saveur fortement alcaline et en même temps hépatique; mais il ne détruit pas l'épiderme de la langue. Il colore en bleu le papier de tournesol rougi.

Les acides décomposent le monosulfure potassique tant à l'état liquide qu'à l'état solide, et dégagent du gaz sulfide hydrique sans laisser de soufre. Le potassium s'oxyde aux dépens de l'eau, et l'hydrogène mis à nu sature exactement le soufre. Cependant il est rare que le sulfure potassique obtenu par la voie sèche soit assez pur pour que les acides n'en précipitent pas quelques flocons de soufre, attendu que, pendant qu'on le prépare, une certaine quantité de potasse se combine avec du verre : d'où il résulte que le soufre de l'acide sulfurique correspondant à cette quantité d'alcali se rejette sur une portion de sulfure potassique, et la porte à un degré plus élevé de sulfuration. — La dissolution du sulfure préparé par la voie sèche ne contient aucune trace d'acide sulfurique, et on obtient pendant la préparation toute l'eau qui correspond à l'oxygène de l'acide et à celui de l'alcali, ce qui démontre clairement que le sulfure n'est point de la potasse sulfurée, et que l'acide sulfurique qu'on trouve lorsqu'on prépare le foie de soufre à la manière ordinaire, en faisant fondre de la potasse avec du soufre, ne peut point être produit par l'action de l'eau. Le sulfure potassique se combine avec le sulfide hydrique, le sulfide carbonique et la plupart des sulfures métalliques électronégatifs, combinaisons dont je parlerai à l'occasion des sulfosels de potassium.

Le monosulfure potassique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Potassium.....	70,89	1
Soufre.....	29,11	1

Poids atomique, = 69,081; formule, = KS ou $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{K}}}$.

Bisulfure de potassium. On l'obtient en dissolvant du sulfhydrate potassique saturé dans de l'alcool, laissant la liqueur à l'air jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler à la surface, et l'évaporant ensuite à siccité dans le vide. Il entre facilement en fusion; après s'être solidifié, il a une teinte orangée, mais sans texture cristalline. Cette combinaison doit sa naissance à ce que l'hydrogène du sulfide hydrique s'oxyde aux dépens de l'air. On prend une dissolution alcoolique, parce qu'elle se trouble quand le soufre commence à s'acidifier, ce qui n'a point lieu dans la dissolution aqueuse. Dans ce bisulfure, le potassium est combiné avec deux fois autant de soufre qu'il en contient dans le sulfure potassique; et s'il venait à être oxydé entièrement, il en résulterait du bisulfate potassique.

Le bisulfure de potassium se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Potassium.....	54,91	1
Soufre.....	45,09	2

Poids atomique, = 89,25; formule, = KS² ou $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{K}}}$.

Trisulfure de potassium. On l'obtient pur en dirigeant les vapeurs du sulfide carbonique sur du carbonate potassique rougi au feu, tant qu'il se dégage un gaz non condensable par le refroidissement. On se le procure plus facilement, mais mêlé avec du sulfate potassique, en faisant fondre 100 parties de carbonate potassique ordinaire et anhydre avec 58,22 de soufre, ou moins, dans un vaisseau de verre, et maintenant le mélange en fusion au rouge naissant, jusqu'à ce que l'ébullition, produite par le dégagement du gaz acide carbonique, ait cessé, et que la masse coule tranquillement. Dans cette opération, un dixième du soufre employé se combine avec l'oxygène des trois quarts de la potasse, et produit de l'acide sulfurique en quantité exactement suffisante pour saturer le quart restant d'alcali. De là vient que quand on produit du foie de soufre en faisant fondre du soufre avec un alcali ou une terre alcaline, les trois quarts de l'alcali se convertissent toujours en sulfure. Cette combinaison est noire et opaque pendant la

fusion ; mais , après le refroidissement , elle a une couleur hépatique , et ressemble parfaitement au foie de soufre ordinaire. Si l'on ajoute moins de 58 parties de soufre , une certaine quantité du carbonate reste sans se décomposer , et se mêle d'une manière intime avec le sulfure , pendant la fusion ; de sorte que celui-ci peut être fondu tant avec du carbonate qu'avec du sulfate potassique. Si l'on fait chauffer le mélange de ce sulfure de potassium avec du carbonate potassique jusqu'au rouge blanc , il entre de nouveau en ébullition : du gaz acide carbonique se dégage , et le soufre se combine avec le potassium , de manière à produire le bisulfure. Il faut remarquer , à ce sujet , que le verre est attaqué en même temps par la potasse , et que si l'expérience avait lieu dans des vaisseaux métalliques , le métal se convertirait en sulfure aux dépens du sulfure de potassium ; d'où il suit que le bisulfure de potassium ne peut jamais être pur par ce procédé. Le trisulfure de potassium contient trois fois autant de soufre que le monosulfure potassique , et il est proportionnel au suroxyde du métal , sous le rapport de la composition ; c'est-à-dire qu'il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Potassium.	44,80	1
Soufre.	55,20	3

Poids atomique , = 109,3,41 ; formule , = KS^3 ou K''' .

Quadrisulfure de potassium. Pour l'obtenir , on fait passer des vapeurs de sulfide carbonique sur du sulfate potassique rouge , jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide carbonique. On peut aussi faire fondre du carbonate potassique avec du soufre en excès , et , après avoir chassé le soufre excédant par la chaleur , diriger un courant de gaz sulfide hydrique sur le foie de soufre encore rouge , jusqu'à ce que tout le sulfate potassique qui s'y trouve mêlé ait été décomposé par le gaz. Ce sulfure ressemble , par ses propriétés physiques , au foie de soufre ordinaire , et contient quatre fois autant de soufre que le premier ; c'est-à-dire qu'il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Potassium.	37,84	1
Soufre.	62,16	4

Poids atomique , = 129,4,58 ; formule , = KS^4 ou K'''' .

Quintisulfure de potassium. Pour se le procurer , on fait fondre 100 parties de carbonate potassique avec au moins 94 parties de

soufre. La combinaison s'opère déjà à la chaleur du soufre fondant. Le dégagement du gaz acide carbonique fait que la masse a beaucoup de tendance à monter par-dessus les bords du vase. Si le carbonate potassique n'est pas parfaitement anhydre, il se dégage du gaz sulfide hydrique, en même temps que de l'acide carbonique. Si l'on met du soufre en excès, celui-ci se sépare par voie de distillation, après que la combinaison s'est effectuée. On obtient, comme je l'ai déjà dit, un quart de la potasse convertie en sulfate, tandis que les trois autres quarts forment un sulfure dans lequel le potassium est combiné avec cinq fois autant de soufre que dans le sulfure potassique. C'est là le *foie de soufre* ordinaire. 100 parties de carbonate potassique pur en donnent 162 $\frac{1}{2}$ de foie de soufre, contenant 31,5 parties de sulfate potassique, et 131 de persulfure de potassium. Pour obtenir ce dernier exempt d'acide sulfurique, il suffit de prendre l'un ou l'autre des degrés inférieurs de sulfuration, préparés au moyen du sulfide hydrique ou du sulfide carbonique, et de le faire fondre, dans un vase distillatoire, avec du soufre en excès, jusqu'à ce que le soufre excédant ait passé. — Le persulfure de potassium n'est pas susceptible de se combiner avec une plus grande quantité de soufre par la fusion; car lorsque l'on fait fondre ces deux corps ensemble, et qu'on les laisse ensuite reposer, ils se séparent l'un de l'autre, et le soufre se rassemble à la surface, sous la forme d'une couche bien distincte. Ce persulfure a une couleur hépatique foncée, qui lui a valu son nom de foie de soufre. Il attire l'humidité de l'air, et répand en même temps une légère odeur de sulfide hydrique, due à l'action de l'acide carbonique. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau; on ne peut pas l'amener à cristalliser, en concentrant sa solution dans le vide. Il est également soluble dans l'alcool, dans lequel reste non dissous le sulfate potassique qu'il contient. Quand on le conserve dans des flacons mal bouchés, il devient peu à peu blanc à la surface, éprouvant, par l'oxydation, un changement sur lequel je reviendrai plus loin. Les acides en dégagent du sulfide hydrique, et en précipitent du soufre blanc (*sulphur præcipitatum*). Lorsqu'on verse peu à peu sa dissolution dans de l'acide chlorhydrique qui ne soit pas trop concentré, on voit se séparer peu à peu l'hypersulfure d'hydrogène oléagineux, dont j'ai parlé précédemment tome I, pag. 811. Tous les métaux qu'on fait chauffer avec lui, à une température assez élevée, lui enlèvent son excès de soufre, passent à l'état de sulfures,

et plusieurs d'entre eux se combinent sous cette forme avec le sulfure potassique. On emploie le persulfure de potassium en médecine.

Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Potassium.	32,75	1
Soufre.	67,25	5

Poids atomique, = 149⁵/₄; formule, = KS⁵ ou K²².

Indépendamment de ces cinq degrés de sulfuration, on peut en obtenir encore deux autres. L'un est intermédiaire entre le trisulfure et le quadrisulfure. On se le procure en faisant passer un courant de gaz sulfure hydrique sur du sulfate potassique rouge, jusqu'à ce qu'il cesse de se former de l'eau par la réaction mutuelle du gaz et du sel. Après le refroidissement, ce sulfure est transparent et d'une très-belle couleur de vin rouge. Il contient trois fois et demie autant de soufre que le premier. Pendant sa formation, il se dépose toujours du soufre dans le tube qui conduit le gaz excédant, en même temps que de l'eau; ce qui cesse d'avoir lieu quand la décomposition du sel est achevée. Il est clair d'après cela que la combinaison doit être définie, sans quoi tout le soufre du gaz décomposé s'unirait au potassium. Mais je ne déciderai pas la question de savoir si l'on doit la considérer comme un degré à part de sulfuration, ou seulement comme une combinaison de deux sulfures différents, par exemple, de bisulfure et de persulfure, dans une proportion telle que tous deux contiennent la même quantité de potassium KS²+KS⁵, sorte de composé dont d'autres métaux nous fournirent encore des exemples.

L'autre degré de sulfuration tient le milieu entre le quadrisulfure et le persulfure, et paraît être composé de ces deux-là dans une telle proportion qu'ils contiennent une égale quantité de potassium, savoir, KS⁴+KS⁵. On l'obtient en chauffant un mélange de quadrisulfure de potassium et de soufre dans un courant de gaz sulfure hydrique, jusqu'à ce qu'il ne distille plus de soufre. Il contient quatre fois et demie autant de soufre que le sulfure potassique.

Ainsi, nous n'avons pas moins de sept degrés de sulfuration du potassium, dans lesquels le soufre est comme 1, 2, 3, 3¹/₂, 4, 4¹/₂, et 5, ou comme 2, 4, 6, 7, 8, 9 et 10. On ignore encore si, dans la dernière série, les degrés correspondants à 3 et à 5 existent réellement ou non.

Quand on traite le sulfure de potassium par l'eau, ou il se dissout sans éprouver aucun changement, ou le potassium se convertit en potasse aux dépens de l'eau, et l'hydrogène s'unit au soufre, avec lequel il reste combiné à la potasse. J'ai déjà dit, à l'article *Hydracides*, que l'expérience ne nous fournit aucune donnée pour décider laquelle de ces deux hypothèses est l'expression de la vérité ; mais j'ai donné la préférence à la première, suivant laquelle les hydracides sont décomposés par les bases salifiables, et par conséquent le sulfure de potassium se dissout dans l'eau sans se décomposer. Cette préférence paraît mieux justifiée ici qu'à l'égard de toute autre combinaison d'un hydracide, car, dans le cas contraire, nous serions obligés d'admettre autant d'acides sulphydriques que le potassium a de degrés de sulfuration ; et tous les sulfures métalliques électronégatifs qui produisent, avec le sulfure potassique, un corps soluble dans l'eau, devraient également constituer alors autant d'hydracides particuliers, composés d'un métal électronégatif, de soufre et d'hydrogène. Nous évitons de semblables explications, dont l'exactitude n'est point encore prouvée, en admettant que les divers degrés de sulfuration du potassium sont solubles dans l'eau sans éprouver le moindre changement ; et cette solubilité dans un liquide oxydé n'a rien qui répugne, puisque nous savons, par ce qui précède, que le sulfure de potassium peut être fondu, tant avec le sulfate qu'avec le carbonate potassique. Il y a plus : les expériences avec le chalumeau nous apprennent que de très-petites quantités de sulfure de potassium et de sulfure de sodium peuvent, par la fusion, être unies au verre ordinaire, et lui communiquer leur couleur.

Le sulfure de potassium peut être produit tant par la fusion que par l'ébullition de l'hydrate potassique avec du soufre. Dans le premier cas, si l'on fait fondre de l'hydrate potassique cristallisé, à une douce chaleur, avec une quantité de soufre insuffisante pour le saturer, le soufre se dissout au milieu d'un dégagement de gaz. L'effervescence n'est occasionnée que par des vapeurs aqueuses qui s'échappent. Il se sépare une quantité d'un sel blanc, qui flotte à la surface de la masse fondue. Celle-ci est jaunâtre ; mais, par le refroidissement, elle devient plus ou moins rouge, suivant que l'excès de potasse est plus ou moins considérable. Cette couleur indique que dans ce cas c'est du sulfure potassique qui s'est formé, et que le soufre a décomposé la potasse, mais non

point l'eau ; car s'il s'était formé un sulfhydrate potassique, la masse fondue serait sans couleur. Le sel qui nage à la surface du mélange fondu est de l'hyposulfite potassique. Les expériences ont démontré qu'il ne se produit jamais de sulfate pendant la formation du sulfure de potassium.

Lorsqu'on fait bouillir du soufre avec une dissolution de potasse caustique, le soufre se dissout, la liqueur devient jaune, et elle contient un mélange d'hyposulfite potassique et de sulfure de potassium. La moindre quantité de soufre suffit pour colorer le liquide. Il paraît donc que quand on dissout le soufre dans une lessive de potasse avec excès d'alcali, ce n'est pas le sulfure potassique qui se forme, mais un degré supérieur de sulfuration, que l'on n'a point encore pu déterminer par des expériences. Si l'on fait bouillir la dissolution avec plus de soufre qu'elle n'en peut dissoudre, on obtient du persulfure de potassium ; les deux tiers de la potasse se convertissent en sulfure, et un tiers se combine avec une quantité d'acide hyposulfureux qui contient deux fois autant d'oxygène que l'alcali. Lorsqu'on verse une dissolution concentrée bouillante de ce sulfure de potassium dans un vase présentant une grande surface, elle se trouble beaucoup, et dépose du soufre, non pas parce qu'elle se refroidit, mais à cause de l'action de l'air, qui convertit une portion du sulfure de potassium en hyposulfite potassique, avec précipitation du soufre excédant. Si on laisse la liqueur se refroidir dans le vaisseau clos qui a servi à la préparer, elle n'y subit aucune altération. On ne paraît pas avoir examiné s'il est possible de l'amener à cristalliser en l'évaporant à l'abri du contact de l'air.

Le persulfure de potassium est, comme on l'a déjà dit, soluble dans l'alcool. La dissolution peut dissoudre plus de soufre par l'ébullition ; mais on ignore si c'est parce qu'il se forme alors un degré de sulfuration plus élevé, ou seulement en vertu de la faculté dissolvante qui appartient à l'alcool. Si l'on verse de l'eau dans cette dissolution saturée, elle se trouble, et du soufre s'en précipite.

Quand on expose à l'air une dissolution de sulfure de potassium dans l'eau, le potassium et le soufre s'oxydent simultanément, de manière à produire de l'hyposulfite potassique, dans lequel l'acide et la base contiennent une égale quantité d'oxygène. Le monosulfure potassique et le bisulfure potassique sont les seuls degrés de sulfuration qui subissent cette décomposition sans se troubler ;

tous les autres laissent précipiter le soufre excédant qu'ils contiennent, et produisent, ainsi que le bisulfure potassique lui-même, un hyposulfite dans lequel l'oxygène de l'acide est double de celui de la base. Lorsque la liqueur est très-concentrée, ce sel s'en sépare insensiblement sous la forme de cristaux incolores. Le soufre qui, dans la liqueur, excède la quantité nécessaire pour former l'hyposulfite, se dépose petit à petit à l'état pulvérulent. Une dissolution alcoolique de sulfure de potassium, renfermée dans un flacon imparfaitement bouché, se couvre à la surface d'hyposulfite potassique en cristaux blancs, jusqu'à ce que l'alcool finisse par être tellement saturé de soufre mis à nu, qu'il n'en peut plus dissoudre davantage; dans ce cas, le soufre et l'hyposulfite cristallisent ensemble. Si l'on a dissous le second ou le troisième sulfure de potassium dans de l'alcool très-concentré, on obtient une grande quantité de sel cristallisé, avant même que le soufre commence à se séparer.

Phosphure de potassium. Le potassium et le phosphore, chauffés ensemble dans le gaz nitrogène, le gaz hydrogène ou le vide, se combinent avec dégagement de lumière. Chauffé dans du gaz phosphure hydrique, le potassium s'enflamme, brûle, et s'unit au phosphore en laissant du gaz hydrogène pur. La combinaison, quand elle contient un excès de phosphore, a une teinte foncée de chocolat, sans éclat métallique. J'ai déjà rapporté, tome I, pag. 200, une méthode pour préparer le phosphure de potassium. Cette méthode consiste à fondre les deux corps ensemble sous le naphte. Au moment de la combinaison, le naphte entre en une vive ébullition par suite du calorique développé, et le phosphure potassique produit forme une masse jaune foncé et volumineuse, qu'on ne peut entièrement délivrer de l'huile imbibée dans ses interstices, quoiqu'on parvienne à la débarrasser de la majeure partie de ce liquide en la pressant entre du papier brouillard. Quand on chauffe le phosphure de potassium dans un courant de gaz hydrogène, jusqu'à ce que tout le phosphore en excès ait été expulsé, le phosphore cristallise en se solidifiant, d'après *H. Rose*. Il bout au moment de la cristallisation, comme s'il se dégagait un gaz dans son intérieur; et ce phénomène reparait chaque fois qu'après l'avoir fait fondre on le laisse se solidifier. Lorsque la masse est parfaitement refroidie, elle a l'éclat métallique et la couleur du cuivre du Japon. Suivant les proportions différentes de ses prin-

cipes constituants, le phosphore s'enflamme dès qu'on l'expose à l'air, à la température ordinaire ; ou bien il exige pour cela qu'on le fasse chauffer, et dans tous les cas il se convertit en phosphate. Il s'oxyde dans l'eau, parfois avec explosion, et dégage un gaz phosphore d'hydrogène qui n'est point susceptible de s'enflammer spontanément ; la dissolution contient de l'hypophosphite potassique, sans aucune trace de phosphate. On ne s'est point encore occupé de rechercher quelles sont les différentes proportions dans lesquelles le potassium peut se combiner avec le phosphore, non plus que les caractères qui distinguent chacune de ces diverses combinaisons. Si l'on traite du potassium, à une haute température, par de l'acide phosphorique vitrifié, on obtient, d'après *Gay-Lussac* et *Thenard*, une masse rouge qui paraît contenir un de ces composés. Mais on ne peut point obtenir de phosphore de potassium en traitant de l'hydrate potassique par du phosphore, parce qu'alors il se dégage du gaz hydrogène phosphorique, et il se forme de l'hypophosphite potassique.

Carbure de potassium. J'ai dit qu'en distillant le potassium préparé d'après la méthode de *Brunner*, il restait dans la cornue un corps noir et charbonneux. Ce corps est probablement un percarbure de potassium. Quand on le jette dans l'eau, il se décompose avec effervescence. Si on se contente de l'humecter un peu, il s'enflamme et brûle. On peut le garantir du contact de l'air et de l'humidité atmosphérique en y versant de l'huile de pétrole, avant de le retirer de la cornue. Si alors on le jette dans de l'eau, il tombe au fond, et dégage du gaz carbure d'hydrogène, qui le ramène mécaniquement à la surface. Le liquide se sature, tant de carbonate potassique que de potasse combinée avec d'autres matières charbonneuses, et il reste du charbon non dissous. La matière noire et non métallique qui passe à la distillation lorsqu'on prépare le potassium d'après la méthode de *Brunner*, et qui contribue à obstruer le tuyau de dégagement, paraît également contenir un carbure de potassium analogue. Cette masse se précipite au fond de l'eau, la décompose vivement, et s'enflamme lorsque le gaz qui s'en dégage l'a ramenée à la surface du liquide. La dissolution qui résulte de là est d'un jaune foncé et opaque ; elle laisse du charbon pour résidu. Le potassium métallique obtenu par la méthode de *Brunner* ne donne pas de carbonate potassique quand il s'oxyde aux dépens de l'eau sans le concours de l'air, et le gaz hydro-

gène qui se dégage alors est parfaitement pur et exempt de tout carbone. Le charbon, combiné avec du potassium, qui reste après la distillation, forme donc pendant la dissolution une combinaison d'un autre genre.

Borure de potassium. On ne sait pas bien positivement encore si ce composé existe ou non. Lorsqu'on réduit l'acide borique par le potassium, on obtient une masse brune qui, en contact avec l'eau, dégage du gaz hydrogène. Il est probable que ce gaz doit naissance à une certaine quantité de potassium que le bore a retenue.

Siliciure de potassium. On l'obtient en réduisant l'acide silicique par le potassium. C'est une masse brune, affaîcée, non métallique, qui décompose l'eau, en dégageant du gaz hydrogène et laissant de la silice. Si la combinaison contient du potassium en excès, on obtient une dissolution de silicate potassique, qui se forme par l'oxydation des deux radicaux, aux dépens de l'eau.

Alliages de potassium. Le procédé le plus facile pour obtenir ces alliages, consiste à mêler exactement du surtartrate potassique avec un métal réduit en particules très-déliées, et à calciner fortement le mélange, pendant une ou plusieurs heures, dans un creuset imparfaitement luté. Plus le métal a de tendance à s'acidifier, mieux l'expérience réussit; et le composé qui en résulte est plus réfractaire que chacun des deux métaux qui le constituent. L'opération réussit le mieux avec l'antimoine, puis avec l'étain, le bismuth et le plomb. Le tellurate potassique, traité par du charbon seul, donne du tellure de potassium. La plupart des métaux peuvent être fondus directement avec le potassium, et ces alliages sont décomposés par l'eau, qui convertit le potassium en potasse, laissant l'autre métal sous forme spongieuse. Le potassium donne avec le mercure un amalgame susceptible de cristalliser, qui contient un et demi pour cent de potassium. Si l'on mêle une partie de potassium avec deux de mercure en volumes, ou une partie du premier avec quarante-quatre du second en poids, la combinaison s'opère avec un grand dégagement de chaleur. C'est pourquoi la combinaison est difficile à préparer. Le mieux est de fondre ces corps sous du pétrole, en ajoutant le potassium par doses fractionnées. Si l'on essaye de les fondre dans un tube, il se produit, par leur union, tant de chaleur, que la masse est projetée avec explosion. Après le refroidissement, l'amalgame est dur, et a l'as-

pect de l'argent. Lorsque la quantité de mercure est à celle du potassium dans une proportion qui excède celle de 100 : 1, l'amalgame est liquide, mais on peut le concentrer en le distillant dans du gaz hydrogène. Cet amalgame se couvre, à l'air sec, d'une croûte fendillée, d'un gris brunâtre, qui est composée de sous-oxyde potassique et d'oxyde mercurieux. Lorsqu'on l'humecte avec de l'eau, celle-ci se décompose vivement : il se forme de la potasse et de l'oxyde mercurique rouge, si l'amalgame contient beaucoup de potassium; sans quoi il ne se produit que de l'oxyde mercurieux. En jetant un amalgame de potassium dans de l'eau, il se forme de la potasse, avec dégagement de gaz hydrogène, et il reste du mercure pur. La combinaison de mercure et de potassium dissout d'autres métaux, et amalgame même la surface du fer et du platine, qui d'ailleurs sont peu ou point attaqués par le mercure seul. Quant aux autres alliages que l'on connaît, j'en parlerai à l'occasion de chacun des métaux.

2. *Sodium (natrium).*

La nature nous offre le sodium principalement à l'état de chlorure, auquel on donne le nom usuel de *sel marin* ou de *sel de cuisine*, et qui se trouve non-seulement dissous en très-grande quantité dans les eaux de la mer, mais encore déposé en couches dans certains terrains, d'où on le tire sous la dénomination de *sel gemme*. Il est, en outre, contenu dans un très-grand nombre de minéraux; il accompagne la potasse, en petites quantités, dans tous les minéraux potassifères, de même que la soude est constamment accompagnée de petites portions de potasse. Il se rencontre encore dans les cendres de la majeure partie des végétaux qui croissent sur le bord de la mer, ainsi que dans les cendres des plantes marines.

Les procédés à l'aide desquels on extrait le sodium de l'hydrate sodique, sont parfaitement semblables à ceux qu'on suit pour l'extraction du potassium. Cependant il est moins facile de se le procurer par la décomposition de son hydrate dans un canon de fusil, attendu qu'il n'est point aussi volatil. Quoiqu'il en soit, cette méthode est la plus avantageuse, et *Thenard* a trouvé qu'en faisant fondre l'hydrate sodique avec une petite quantité d'hydrate potassique, avant d'en opérer la réduction, celle-ci s'exécute avec beaucoup plus de facilité. On extrait le potassium du pro-

duit, en mettant celui-ci dans un vaisseau ouvert, sous une couche d'huile de térébenthine rectifiée ou de pétrole, qui dissout le potassium en peu de jours, et laisse le sodium doué de sa malléabilité ordinaire. D'après la méthode de *Brunner*, on l'obtient plus facilement que le potassium, et il n'exige pas, pour sa réduction et sa volatilisation, une température aussi élevée que celui-ci. On n'a pas besoin d'employer pour cela du tartrate sodique; on peut se servir tout simplement du carbonate sodique dissous dans une quantité aussi petite que possible d'eau bouillante; cette solution est mêlée de $\frac{1}{3}$ de son poids de poudre de charbon très-fine et porphyrisée; on agite le mélange jusqu'à ce qu'il soit devenu sec, et on le calcine dans un vase couvert. La masse est ensuite mêlée avec $\frac{1}{8}$ de son poids de charbon, réduite en petits morceaux de la grosseur d'une noisette, introduite dans le vase de réduction. L'opération est la même que pour le potassium.

Le sodium est blanc, et ressemble à l'argent. Un morceau de sodium qu'on laisse plongé dans de l'essence de térébenthine est lentement attaqué à sa surface, en se recouvrant de dessins cristallins, semblables à ceux qui se forment sur l'étain après l'action brusque d'un acide. Cela prouve que le sodium se solidifie en revêtant une forme cristalline. Il est plus mou et plus malléable que les autres métaux ordinaires. On le réduit en feuilles minces avec la plus grande facilité, et il conserve sa malléabilité jusqu'à 0 degré. *Davy* a trouvé son poids spécifique de 0,9348. *Thenard* et *Gay-Lussac* le portent à 0,972 à + 15 degrés. Il se ramollit à + 50 degrés, et à + 90 degrés il est parfaitement liquide; mais il ne se volatilise point à la chaleur, qui suffit ordinairement pour la fusion du verre.

A l'air, il s'oxyde lentement et se couvre d'une couche de soude. La chaleur active bien son oxydation, mais le métal ne prend feu que quand il est sur le point de rougir. En brûlant, il lance autour de lui des étincelles embrasées. A la surface de l'eau il s'oxyde vivement, mais sans s'enflammer, quoique parfois il lance des étincelles. Lorsqu'on l'arrose d'une très-petite quantité d'eau, il s'échauffe facilement jusqu'au point de prendre feu. Le sodium projeté sur l'eau, qui a été chauffé jusqu'à + 65°, s'enflamme; mais il ne s'enflamme pas si la température de l'eau ne dépasse pas + 50°. Placé sur du bois ou sur du charbon humide, ou même dans une solution de gomme épaisse, le sodium s'enflamme également. En

frappant avec une planchette sur le sodium qui s'oxyde à la surface de l'eau, il se produit une explosion très-violente, capable de briser les vases de verre ou de porcelaine. Cette explosion est analogue à celle qui a lieu lorsqu'on frappe d'un coup de marteau un charbon incandescent, placé sur un point humecté d'eau : l'eau se décompose instantanément, il se produit une vive détonation qui projette des parcelles de charbon incandescent. Le sodium a moins d'affinité pour l'oxygène que le potassium, mais il décompose la plupart des autres corps oxydés. Son atome, représenté par le symbole Na, pèse 290,897.

On lui connaît, comme au potassium, trois degrés d'oxydation :

1° *Sousoxyde de sodium*. Il s'obtient de la même manière que celui de potassium, auquel il ressemble parfaitement, tant par son aspect que par ses propriétés. Probablement il ne contient que la moitié de l'oxygène qui constitue la soude.

2° La *soude* se rencontre moins fréquemment que la potasse dans la nature, où elle s'offre tantôt combinée avec de l'acide silicique, dans le règne minéral, tantôt unie à quelques matières organiques, dans le corps des animaux et des plantes. Tandis qu'on trouve la potasse surtout dans les plantes, c'est principalement dans les êtres organisés de nature animale qu'on rencontre la soude. J'ai déjà dit que les anciens chimistes la désignaient sous le nom d'*alkali minéral*. Les chimistes allemands et suédois l'appellent *natron*, réservant le nom de *soda* pour la soude du commerce.

On peut avoir la soude, soit anhydre, soit à l'état d'hydrate.

La *soude anhydre* s'obtient de la même manière que la potasse anhydre, à laquelle elle ressemble aussi par son aspect; mais elle est moins fusible et moins volatile; elle se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Potassium.	74,42	1
Oxygène.	25,58	1

Poids atomique, = 390,897; formule, = NaO ou Na.

En décrivant l'*hydrate sodique*, je commencerai, comme j'ai fait pour celui de potasse, par indiquer les matières desquelles on a coutume de le retirer. On l'obtient particulièrement de certaines plantes, que l'on cultive à cet effet sur le bord de la mer. La plupart appartiennent aux genres *Salicornia* et *Salsola*; les *Salsola Soda* et *Salsola Kadi* sont celles qu'on exploite de préférence.

La soude γ est combinée avec une matière végétale, et il est probable que la végétation l'extrait du sel marin, dans lequel le sodium est uni au chlore. On en tire aussi de plusieurs espèces d'algues; mais elle est mêlée, dans ces sortes de végétaux, avec plus de substances étrangères.

La cendre des plantes marines, qui, pendant la combustion, s'agglutine en gros morceaux, est fournie au commerce, sous le nom de *soude*, par le midi de l'Europe et les côtes septentrionales de l'Afrique. Elle contient, indépendamment du carbonate sodique, une certaine quantité de sulfure de sodium, du sulfate sodique, du sel marin, du carbonate et du sulfate potassiques, et une cendre terreuse insoluble. La cendre que l'on obtient des algues, et qu'on prépare surtout en France et en Hollande, est appelée *soude de varec* ou *Kelp*. Elle donne moins de soude que l'autre, et contient, non-seulement une grande quantité des substances étrangères indiquées, mais encore de l'iodure sodique. On retire la soude pure, de l'une et de l'autre, par des procédés semblables à ceux qui servent pour la purification de la potasse; avec cette différence, toutefois, que la lessive, lorsqu'elle ne fournit plus de cristaux de sels étrangers à la température ordinaire de l'air, donne ensuite de gros cristaux réguliers de carbonate sodique, quand on l'expose à un froid de zéro ou de quelques degrés au-dessous. La liqueur incristallisable qui reste est soumise à une nouvelle évaporation; après quoi des sels étrangers se déposent de nouveau par le refroidissement, et ensuite la lessive donne encore des cristaux de carbonate, lorsqu'on l'expose à une température plus basse. On continue ainsi jusqu'à ce qu'elle ne fournisse plus de carbonate sodique. Ce sel cristallisé est plus pur que la potasse purifiée de la même manière. Cependant il faut le redissoudre et faire cristalliser encore plusieurs fois, quand on veut l'avoir parfaitement pur. D'autres procédés seront décrits dans l'halurgie. On le réduit à l'état de soude caustique par le même procédé que la potasse; mais une partie de sel desséché sur le feu exige deux parties de chaux.

On obtient aussi de l'hydrate sodique en décomposant le sulfate sodique (sel de Glauber) par la potasse caustique pure. 1000 parties de sel de Glauber en cristaux limpides exigent 254 parties de potasse caustique fondue, pour se décomposer complètement. Dans cette opération, la potasse se combine avec l'acide sulfurique, et

produit un sel moins soluble, qui cristallise sans difficulté, après une évaporation suffisante. La soude caustique dans la dissolution de laquelle il ne se forme plus de cristaux de sulfate potassique, en contient cependant encore une petite quantité, dont on la débarrasse en l'évaporant jusqu'à consistance de miel, et la faisant dissoudre dans l'alcool, qui laisse le sulfate sans l'attaquer. On ajoute un peu d'eau à la dissolution alcoolique, on en retire l'alcool par la distillation, et l'on évapore le résidu jusqu'à siccité dans un vase d'argent ou de fer poli. Il est bon, dans cette opération, d'employer un léger excès de sulfate sodique, parce qu'autrement la soude caustique pourrait contenir un peu de potasse caustique.

L'hydrate sodique diffère peu de l'hydrate potassique. On ne peut le débarrasser de son eau par la simple chaleur. A une température très-élevée, il fond, fume et se volatilise. L'eau et l'alcool le dissolvent en toutes proportions. En exposant sa dissolution aqueuse et concentrée à un grand froid, on l'obtient cristallisé en tables à quatre faces, qui se résolvent de nouveau en liquide, lorsque la température vient à s'élever. On ne connaît pas encore la quantité d'eau contenue dans ces cristaux. L'hydrate fondu est composé de 1 atome de soude et 1 atome d'eau, et renferme $22 \frac{1}{3}$ pour cent d'eau. D'après cela il a pour formule NaH . La soude caustique sèche, qu'on laisse exposée à l'air, s'humecte d'abord; mais elle redevient sèche au bout de quelques jours; cet effet n'a lieu, pour la potasse, qu'au bout de quelques mois. Cette différence tient à ce que la soude produit, avec l'acide carbonique, un sel sec et efflorescent; tandis que celui auquel la potasse donne naissance est déliquescent.

Comme il est d'une grande utilité de pouvoir déterminer, sans recourir à l'évaporation, la quantité de soude anhydre que contient une dissolution de cet alcali, je transcris ici la table suivante, dressée par *Dalton* :

Poids spécifique de la dissolution.	Quantité de soude en centièmes.	Poids spécifique de la dissolution.	Quantité de soude en centièmes.
2,00	77,8	1,40	29,0
1,85	63,6	1,36	26,0
1,72	53,8	1,32	23,0
1,63	46,6	1,29	19,0
1,56	41,2	1,23	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7

3° On obtient le *suroxyde de sodium* en faisant chauffer du sodium jusqu'au rouge, sur une plaque d'argent ou de chlorure sodique fondu ; mais on ne peut pas l'obtenir par la fusion avec du nitrate sodique. Il a une teinte jaune verdâtre sale, et n'entre pas aussi facilement en fusion que le suroxyde de potassium, dont il se rapproche d'ailleurs par ses propriétés. Le suroxyde sodique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Sodium.....	65,98	2
Oxygène.....	34,02	3

Poids atomique, = 881,794 ; formule, = $\text{Na}^2\text{O}^3 = \overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}$.

L'*hydrure sodique* est encore inconnu.

Le *nitru*re et l'*amidure sodique* s'obtiennent exactement de la même manière que les composés potassiques correspondants, auxquels ils ressemblent tellement qu'on peut se dispenser d'en faire ici une description particulière.

L'*amidure sodique* se compose de :

	Centièmes.	Équivalents.
Sodium.....	65,432	1
Amide. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{N} = 29,360 \\ 4\text{H} = 4,208 \end{array} \right\} =$	34,568	1

Poids atomique, = 592,892 ; formule, = $\text{Na} + \text{NH}^2$.

Le *nitru*re sodique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Sodium.....	86,833	3
Nitrogène.....	13,117	2

Poids atomique, = 1349,727 ; formule, = Na^3N .

Le soufre forme avec le sodium autant de *sulfures* qu'avec le potassium. Mais ces sulfures ont été moins bien examinés.

On obtient le sulfure sodique de la façon la moins coûteuse par la voie sèche, en calcinant un mélange de sulfate sodique et de poussière de charbon ; mais alors il est mêlé de charbon. On l'obtient encore en calcinant le sulfate sodique dans un courant de gaz hydrogène, tant qu'il se forme de l'eau ; mais, dans ce cas, le sulfure est sali par les éléments du verre qu'il prend pendant la calcination. Il se prépare le plus aisément en calcinant de l'hydrate sodique grossièrement pulvérisé dans un vase de verre convenable, pendant qu'on y fait arriver du sulfide hydrique anhydre. La décomposition a lieu sans le concours de la chaleur : la masse s'échauffe

fortement, il distille de l'eau, et il reste un sulfure sodique d'un rouge de chair qui se dissout dans l'eau en formant un liquide incolore.

On peut obtenir le *monosulfure sodique* par la voie humide, en suivant la méthode que j'ai tracée pour le mono-sulfure potassique. Quand il a été suffisamment concentré, il cristallise en prismes droits à quatre pans, terminés par quatre facettes. Sa saveur et ses propriétés sont les mêmes que celles du sulfure potassique. Chauffés dans une cornue, les cristaux entrent aisément en fusion; et quand l'eau de cristallisation est dégagée, le sulfure sodique reste sous la forme d'une masse saline blanche. Lorsqu'on la calcine, elle prend une teinte jaunâtre, qui tient à ce que, par l'intervention du verre du vase, il se forme de la soude et du bisulfure sodique. Le sodium s'oxydant en partie, le soufre se porte sur une autre partie du sulfure, et produit un degré de sulfuration plus élevé. Exposés à l'air, les cristaux de sulfure sodique s'humectent à leur surface, mais tardent si peu à se convertir en sulfite, puis en sulfate sodique, qu'ils n'ont pas le temps de tomber en déliquescence. Ils sont beaucoup moins solubles dans l'alcool que dans l'eau, et l'on peut se servir de ce liquide pour les laver. L'alcool précipite même le sulfure sodique, sous forme solide, de sa dissolution aqueuse concentrée; mais il redissout le précipité quand on en ajoute une plus grande quantité.

Le sulfure sodique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Sodium.....	59,12	1
Soufre.....	40,88	1

Poids atomique, = 492,062; formule, = NaS ou $\dot{\text{N}}\text{a}$. Le sulfure sodique cristallin hydraté a pour composition, d'après l'analyse de *BouDET*, confirmée par *Kircher* :

	Centièmes.	Atomes.
Sulfure sodique.....	32,825	1
Eau.....	67,175	9

Poids atomique, = 1504,377; formule, = $\dot{\text{N}}\text{a}\dot{\text{H}}^9$. Les cristaux s'effleurissent dans le vide sur l'acide sulfurique, perdent 4 atomes d'eau, et il reste $\dot{\text{N}}\text{a}\dot{\text{H}}^5$.

Les divers degrés de sulfuration de sodium ressemblent, autant qu'on sache, parfaitement à ceux du potassium, et s'obtiennent de la même manière. Voici leur composition :

	Bisulfure = ² Na.	Trisulfure = ³ Na.	Quadrifulf. = ⁴ Na.	Persulfure = ⁸ Na.
Sodium...	41,96 . 1	32,52 . 1	26,55 . 1	22,43 . 1
Soufre....	58,04 . 2	67,48 . 3	73,45 . 4	77,57 . 5
Poids at..	693,227	894,392	1095,557	1296,722

Combiné avec le potassium, le sodium est plus fusible que quand il se trouve seul. Une partie de potassium et trois à dix de sodium donnent un alliage qui est liquide à zéro, mais qui, refroidi par de la glace, cristallise et devient cassant. En général, cet alliage, dans quelques proportions qu'il se trouve, est cassant, d'un blanc d'argent et cristallin. La combinaison de dix parties de potassium avec une de sodium surnage l'huile de pétrole distillée. Quand on prépare le sodium, on observe le moment où le mélange métallique, plongé dans l'huile de térébenthine, devient malléable; et on le renferme de suite dans des vaisseaux clos, sous une couche d'huile de pétrole, parce qu'alors tout le potassium qui s'y trouvait contenu est oxydé. Le sodium se combine avec le mercure un peu plus facilement que le potassium; la combinaison est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur. En plongeant un globule de mercure plus gros sur un fragment de sodium brillant, la combinaison s'effectue avec production d'une vive lumière. L'amalgame ainsi formé est dur et cassant. Pour préparer de plus grandes quantités de cet amalgame, on procède le mieux, d'après *Boettger*, de la manière suivante: Dans un mortier muni d'un couvercle, on broie ensemble 1 partie de sodium avec 100 parties de mercure, en y ajoutant le sodium peu à peu; et à chaque dose qu'on y ajoute il se produit de la lumière, accompagnée d'un sifflement. La masse se compose alors d'une partie liquide et d'une partie solidifiée; la première est décantée pour servir à une nouvelle préparation, et la partie solide est mise dans du pétrole, ce qui peut se faire aussi pour toute la masse. Au-dessus de $+ 21^{\circ}$, la partie solide fond, et forme, après le refroidissement, une masse homogène.

3. *Lithium.*

On obtient ce métal, en réduisant l'hydrate lithique par l'action de la pile électrique. D'après les recherches de *Davy*, il ressemble au sodium. On parvient difficilement à l'amalgame avec le mercure quand on emploie celui-ci comme conducteur négatif, et l'on

n'a point essayé s'il pouvait être réduit par le fer ou le charbon, comme le potassium et le sodium.

L'atome du lithium a pour symbole L, et il pèse 80,375. Le lithium est de tous les corps basigènes le plus léger.

Nous ne lui connaissons qu'un seul degré d'oxydation, qui est l'alcali désigné sous le nom de *lithine*.

La lithine a été découverte, en 1817, par *Aug. Arfwedson*, dans l'analyse de quelques minéraux provenant de la mine de fer d'Utö, tels que le pétalite, le spodumen, la tourmaline apyre. On l'a trouvée depuis, mais toujours comme une grande rareté, dans l'amblygonite, le lépidolite (espèce de mica), et même quelques eaux minérales de la Bohême. Son nom est dérivé du mot grec λίθιος (de pierre), de ce qu'on la rencontre exclusivement dans le règne minéral.

Le pétalite et le spodumen sont tous deux des silicates doubles aluminico-lithiques, contenant un peu de soude.

On extrait la lithine de ces minéraux, et surtout du lépidolite, le moins rare des minéraux lithifères (indépendamment de la méthode analytique ordinaire, qui consiste à les calciner avec du carbonate barytique), en les réduisant en poudre très-fine dans un mortier de pierre dure, puis les lavant par suspension et décantation, pour n'en enlever que les parties les plus fines, mêlant bien celles-ci avec le double de leur poids de chaux caustique, et exposant le mélange à une violente chaleur rouge. La masse calcinée est dissoute ensuite dans l'acide chlorhydrique; après quoi on y ajoute de l'acide sulfurique pour saturer la chaux, et on l'évapore à siccité. Si elle contenait un excès d'acide sulfurique, on l'en débarrasserait par la chaleur. La masse gypseuse étant sèche, on la concasse, et on la fait digérer dans de l'eau. Celle-ci dissout du sulfate lithique, avec du sulfate aluminique et un peu de gypse. On met la liqueur en digestion avec du carbonate calcique (craie), pour précipiter l'alumine; et l'on sépare la chaux qui reste dans la liqueur, par le moyen de l'oxalate ammonique. On filtre, on évapore à siccité, et on calcine le sel, qui est du sulfate lithique, sali d'un peu de sulfate sodique. Au reste, pour la préparation du sulfate et carbonate lithique, je renvoie à la description des sels de lithine.

Pour en extraire la lithine, on le dissout dans de l'eau, et on le précipite par l'acétate barytique (ou bien par l'acétate plombique);

puis on évapore l'acétate à siccité, et on le calcine jusqu'à ce que l'acide acétique soit détruit : il reste du carbonate lithique, mêlé avec du carbonate barytique, provenant de l'excès de l'acétate barytique qu'on a ajouté. Si l'on se sert de l'acétate plombique pour opérer la précipitation, il faut recourir au gaz sulfide hydrique ou au carbonate ammonique, pour débarrasser la liqueur, après l'avoir filtrée, du sel de plomb qu'on y a mis en excès. Le carbonate sodique est plus soluble que le carbonate lithique; car on peut l'enlever en épuisant le résidu pulvérulent avec un peu d'eau bouillante, qu'on laisse ensuite refroidir : la portion dissoute du sel lithique se dépose avant qu'on décante la solution; puis le résidu est lavé avec un peu d'eau froide, et dissous dans une quantité suffisante d'eau bouillante, jusqu'à ce que la digestion n'enlève plus d'alcali. La solution est ensuite évaporée à siccité.

Les caractères de cet alcali sont les suivants : A l'état de carbonate, il est très-peu soluble; pour le dissoudre dans l'eau, il faut, après l'avoir réduit en poudre fine, le faire bouillir avec une grande quantité de ce liquide.

La dissolution a une saveur et des réactions fortement alcalines. Si on la fait bouillir avec de l'hydrate calcique, on obtient la lithine caustique, qui a la même saveur brûlante que la soude et la potasse caustiques. Après l'évaporation de la dissolution, il reste une masse saline, qui est l'*hydrate lithique*, et qui fond déjà au rouge naissant. Après le refroidissement, cet hydrate a une cassure cristalline. Il n'attire point l'humidité de l'air. L'eau n'en dissout qu'une petite quantité; il y est cependant plus soluble que le carbonate lithique.

La lithine, soit à l'état caustique, soit à celui de carbonate, doit être fondue dans un creuset d'argent, parce que le platine est fortement attaqué même par le carbonate lithique; de manière que la présence de ce dernier se décèle ordinairement, en ce que le creuset de platine paraît terni et noirâtre, au-dessus de la masse fondue, par suite de l'oxydation qu'il subit dans l'endroit où il est en contact avec l'air.

On ne connaît point encore la lithine à l'état anhydre. Elle contient :

	Centièmes.	Atomes.
Lithium.....	44,56	1
Oxygène.....	55,44	1

Poids atomique, = 180,375; formule, = $\dot{\text{L}}$.

La lithine est, après la glucyne, de toutes les bases salifiables connues, la plus riche en oxygène. Son hydrate est indécomposable par la fusion, et il est composé d'un atome de lithine et d'un atome d'eau. La formule qui correspond à cette composition est $\dot{\text{L}}\dot{\text{H}}$.

Le lithium se comporte avec le soufre de la même manière que le potassium et le sodium. Le *sulfure lithique* est pyrophorique à un très-haut degré, quand on l'obtient en réduisant le sulfate lithique par un excès de charbon. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et il l'est bien plus que l'hydrate. Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Lithium.....	28,45	1
Soufre.....	71,55	1

Poids atomique, = 281,540; formule, $\dot{\text{L}}$.

4. Ammonium, ammoniacque, amide.

Les combinaisons du nitrogène avec l'hydrogène forment une série de corps d'une grande importance et de propriétés extrêmement singulières. Ces corps ont déjà été souvent mentionnés; ce sont l'amide, l'ammoniacque et l'ammonium; les deux derniers sont doués de propriétés électropositives, capables de rivaliser avec les propriétés des éléments électropositifs les plus énergiques, et que l'on ne peut déduire ni de l'hydrogène, dont les composés en général ne se distinguent pas par leurs propriétés électropositives, ni du nitrogène, qui est purement électronégatif. Cet état électropositif est donc produit en même temps que la combinaison à laquelle il appartient, sans appartenir cependant aux principes constitutifs de celle-ci.

A vrai dire, nous ne connaissons à l'état isolé aucune autre combinaison du nitrogène avec l'hydrogène, que l'ammoniacque. L'amide et l'ammonium ne semblent pouvoir exister qu'en combinaisons avec d'autres corps. Je vais indiquer succinctement quels sont les composés qu'on a réellement trouvés, et ceux qu'on a admis hypothétiquement.

1° Il paraît très-probable qu'il existe un composé de 1 équivalent

de nitrogène avec 1 équiv. d'hydrogène; mais on n'a jamais réussi à l'obtenir. Dans le tome I, p. 702, j'ai fait mention d'un corps qui se produit par l'ammoniaque et l'acide succinique, et que l'on peut considérer comme une combinaison d'oxyde succinyle avec un corps hypothétique, formé de 1 équivalent de nitrogène et de 1 équivalent d'hydrogène, = NH. Quelques autres composés, admettant une composition théorique analogue, seront indiqués plus bas dans la chimie organique. Mais, dans les composés de ce genre, les éléments peuvent être, avec autant de probabilité, groupés de toute autre manière, et la composition théorique ne prouve pas que le composé renferme réellement NH; on ne doit donc la regarder que comme une simple supposition. *Laurent*, qui a le premier établi cette supposition, a donné au corps hypothétique NH le nom d'*imide*.

2° *Amide*. Dans le tome I, p. 607, j'ai mentionné un corps qui a reçu le nom d'amide, et qui est formé de 1 équivalent de nitrogène et de 2 équivalents d'hydrogène; il existe en combinaison avec un degré d'oxydation inférieur du radical de l'acide oxalique et de l'acide succinique, savoir, dans l'oxamide et dans la succinamide; et nous l'avons ensuite trouvé combiné avec le potassium et avec le sodium: l'existence d'un pareil corps n'est donc pas dépourvue de probabilité.

L'amide est, ainsi que je l'ai déjà dit plusieurs fois, inconnue à l'état isolé; de même qu'on ne connaît encore aucune de ses combinaisons avec l'oxygène ou avec le soufre. Cependant, on la rencontre dans plusieurs autres modes de combinaison, par exemple, avec des métaux, avec des oxydes et des sels; nous les ferons connaître plus tard. L'amide est, à coup sûr, dénuée des propriétés électropositives qui appartiennent aux deux corps suivants, et, dans les combinaisons qu'elle forme, elle a souvent l'apparence d'un élément électro-négatif. L'amide se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Nitrogène.	87,644	1
Hydrogène.	12,356	2

Poids atomique, = 201,995; formule, = NH₂. Lorsqu'un corps électropositif se combine avec l'amide en deux proportions, on pourra appeler la moins élevée *amidure*, et la plus élevée *amidide*.

3° *Ammoniaque*. Lorsque 1 équivalent de nitrogène se combine

avec 3 équivalents d'hydrogène, il se produit de l'ammoniaque. Nous avons vu pour l'amidure potassique que, lorsque le potassium de celui-ci s'oxyde aux dépens de l'eau, l'amide se convertit en ammoniaque, en absorbant l'équivalent d'hydrogène mis en liberté par le potassium, qui prend l'oxygène.

L'ammoniaque tire son nom d'un sel, *sal ammoniacum*, sel ammoniac, dont le nom scientifique est *chlorure ammonique*. Dans l'antiquité, ce sel était préparé en Libye, et particulièrement dans une des provinces de cette contrée, l'Ammonie, d'où il a tiré le nom qu'il porte.

L'ammoniaque se forme, en petite quantité, aux dépens du nitrogène de l'air et de l'hydrogène de l'eau dans toutes les oxydations organiques et inorganiques, pendant lesquelles l'eau se trouve en contact avec l'air. Bien que la quantité qui se produit chaque fois soit petite, la masse totale de l'ammoniaque qui peut ainsi se former sur toute la surface du globe doit cependant être très-considérable. Elle s'évapore dans la plupart des cas, et se répand dans l'air. Lorsqu'on introduit, dans un flacon bien nettoyé et sec, de la limaille de fer humectée d'eau, on remarque qu'un morceau de papier de tournesol rougi, qu'on y tient, ne tarde pas à bleuir par suite de l'ammoniaque qui se forme et s'évapore. L'ammoniaque se forme, en outre, pendant la putréfaction de corps inorganiques nitrogénés, ainsi que par la distillation sèche de ces corps; ce qui constitue la méthode de préparation la plus ordinairement employée pour les usages industriels de l'ammoniaque, comme je le dirai à l'occasion de la préparation du sel ammoniac.

L'ammoniaque est un gaz coercible qu'on obtient de la manière suivante : On mêle une partie de sel ammoniac réduit en poudre fine avec deux parties de chaux vive, également pulvérisée, et on introduit le mélange dans une cornue munie d'un tube à dégagement. On fait chauffer doucement la cornue sur un feu de charbon, et l'on recueille sur le mercure le gaz qui se dégage. La théorie de la décomposition du sel ammoniac sera donnée plus bas. Dans cette opération, il se dégage une certaine quantité d'eau, que l'on considérait autrefois comme eau de cristallisation du sel ammoniac. C'est pourquoi, lorsqu'on veut avoir le gaz parfaitement exempt d'humidité, il faut arrêter l'opération dès qu'il commence à paraître de l'eau dans le col de la cornue, ou placer, entre ce

col et le tube de dégagement, un autre tube rempli d'hydrate potassique cassé en petits morceaux. (Le chlorure calcique, dont on se sert ordinairement pour dessécher les gaz, absorbe l'ammoniaque.)

Le gaz ammoniac ainsi obtenu appartient à la classe des gaz coercibles. Il suffit déjà d'une température de -40 degrés, sans aucune compression, pour le condenser en un liquide incolore, qui entre en ébullition à quelques degrés au-dessus, et reprend la forme gazeuse. A $+10$ degrés, ce gaz peut être condensé par une pression correspondant, d'après *Faraday*, à celle de six atmosphères et demie.

Le procédé suivant est celui à l'aide duquel on condense le plus facilement le gaz ammoniac. On fait absorber ce gaz par du chlorure argentique; il en résulte un sel double solide, que l'on introduit dans un tube semblable à celui dont j'ai parlé en traitant de la condensation du cyanogène, et dont on ferme sur-le-champ à la lampe l'ouverture. Après que ce tube s'est refroidi, on le plonge dans de la glace, puis on en fait chauffer doucement l'extrémité qui contient le sel double. A $+38$ degrés, celui-ci fond; à quelques degrés au-dessus, il entre en ébullition, et laisse dégager son ammoniaque, qui se condense dans le bout refroidi. L'ammoniaque ainsi condensée est un liquide incolore, très-mobile, qui réfracte la lumière avec plus de force que l'eau, et dont le poids spécifique est d'environ 0,76. En examinant le tube qui la renferme, on voit au bout de quelque temps l'extrémité, qui avait été chauffée d'abord, s'échauffer de nouveau jusqu'à $+38$ degrés, tandis que l'ammoniaque entre en ébullition à l'autre extrémité, et y produit un froid considérable. Cet effet dure jusqu'à ce que le chlorure argentique ait repris toute l'ammoniaque, et reproduit ainsi le même sel double qui existait avant l'expérience.

Le gaz ammoniac réagit sur les couleurs végétales de la même manière que les dissolutions des alcalis précédents. Si l'on y introduit du papier réactif bien sec, ce papier subit la réaction propre à sa couleur. Il a une odeur vive et piquante, asphyxie les animaux et éteint le feu. Une bougie allumée qu'on y plonge s'éteint; mais un peu auparavant elle jette une grande flamme jaunâtre, due à une petite quantité de gaz ammoniac, qui brûle avec elle. Quand ce gaz s'écoule d'un tube très-mince, on peut l'en-

flammer dans le gaz oxygène, et il y brûle avec une petite flamme jaune.

Le poids spécifique de ce gaz, comparé à celui de l'air, est de 0,5912. Son pouvoir réfringent est à celui de l'air :: 2,16851 : 1,0000. Considéré d'une manière absolue, il est de 0,000762349. Le gaz est absorbé rapidement par l'eau, même congelée. Si on le met en contact avec un peu de glace ou de neige, il est absorbé à l'instant même : la neige se fond, et du froid se produit, parce que la liquéfaction de la neige exige plus de calorique que le gaz n'en dégage quand il se condense. L'ammoniaque se change alors en oxyde d'ammonium.

Scheele observa le premier que l'ammoniaque est très-facile à décomposer, et qu'il se produit alors du gaz hydrogène et du gaz nitrogène. Cette donnée fut confirmée plus tard par *Berthollet*, qui détermina d'une manière assez exacte les proportions respectives des deux gaz élémentaires. La manière la plus ordinaire de décomposer l'ammoniaque consiste à y faire passer des étincelles électriques. Chaque étincelle décompose une petite quantité du gaz, et son volume en est augmenté. Mais plus il s'en décompose, plus la décomposition du reste devient difficile; en sorte qu'on ne parviendra peut-être jamais à séparer ainsi totalement ses éléments. Cependant on a trouvé que la portion décomposée doublait exactement de volume, de manière, par exemple, que 100 pouces cubes de gaz ammoniac donnent 200 pouces cubes d'un mélange composé de 150 pouces cubes d'hydrogène et 50 de nitrogène. On a beaucoup discuté sur l'exactitude de ces données, et des chimistes très-dignes de foi ont assuré qu'on ne pouvait pas obtenir, de 100 pouces cubes de gaz ammoniac, plus de 133 pouces cubes d'hydrogène et 47 de nitrogène. Mais une circonstance qui parle en faveur du premier nombre, c'est que si l'on réduit par la pensée 150 pouces cubes de gaz hydrogène et 50 de gaz nitrogène à moitié de leur volume primitif, de manière que, réunis, ils n'occupent plus que 100 pouces cubes, leur poids spécifique se trouve alors être de 0,5912. Or, en pesant immédiatement le gaz ammoniac, on a trouvé que son poids spécifique est entre 0,590 et 0,5967. D'ailleurs, ce point a été mis hors de doute par des recherches répétées, ainsi que par des expériences plus exactes avec l'étincelle électrique, et par la combustion du gaz ammoniac avec le gaz oxyde nitreux, au moyen de la même étincelle.

Quand on fait passer le gaz ammoniac à travers un tube rouge, la chaleur le décompose. Si le tube est large, une grande partie du gaz le traverse sans subir d'altération. *Thenard* a trouvé qu'en mettant dans ce tube du fil de fer, de cuivre, d'or, d'argent ou de platine, le gaz se décomposait plus facilement et d'une manière plus complète que quand le tube était vide. Tous les métaux n'exercent pas sur lui cette faculté décomposante au même degré. Il suffit d'une chaleur modérée pour que le fer le décompose complètement et instantanément; tandis que le platine, même à une température fort élevée, laisse passer une grande partie du gaz sans agir sur lui.

Si l'on mêle ensemble du gaz ammoniac et du gaz oxygène dans certaines proportions, on peut enflammer le mélange au moyen de l'étincelle électrique. 100 mesures du premier gaz en exigent 75 du second pour brûler avec explosion; de l'eau et du nitrogène sont les produits de la combustion. Si l'on emploie plus d'oxygène, il se forme toujours en même temps une petite quantité d'acide nitrique; et si l'on en met moins, une partie de l'hydrogène de l'ammoniaque reste sans avoir été brûlée, quoique l'alcali ait été converti par la chaleur en gaz nitrogène et en gaz hydrogène. Suivant *Bischof*, il se forme toujours de l'acide nitrique pendant la combustion de l'ammoniaque avec le gaz oxygène, même lorsque la quantité de ce dernier est insuffisante pour brûler tout l'hydrogène. Ce chimiste a trouvé que les limites de la possibilité de brûler avec du gaz oxygène sont, pour le minimum, 1 volume d'ammoniaque et 0,6 d'oxygène; pour le maximum, 1 volume d'ammoniaque et 3,17 d'oxygène.

L'ammoniaque est également décomposée par le chlore: il se forme du chlorure d'ammonium, et il reste du nitrogène sous forme gazeuse.

L'ammoniaque se combine avec l'iode lorsqu'on les met en contact l'un avec l'autre sous forme sèche. L'iode absorbe le gaz, se fond d'abord, puis se convertit en un liquide visqueux, noir, ayant presque l'éclat métallique, qui, d'après les expériences de *Landgrebe*, devient coulant comme de l'eau lorsqu'on le sature avec du gaz ammoniac. Ce liquide peut être volatilisé, sans faire explosion. L'eau le décompose; elle dissout de l'iodure ammonique, et laisse une poudre noire, qui est de l'iodure de nitrogène (iodide nitreux) explosif. Une partie de l'ammoniaque prend

de l'hydrogène à une autre partie, pour se changer en iodure ammoniac, pendant que le nitrogène du dernier se combine avec l'iode et forme l'iodure de nitrogène. Quand on expose l'iodure ammoniac liquide à l'air, il s'en dégage peu à peu de l'ammoniac; il reste, d'après *Landgrebe*, une poudre d'un brun clair, qui détone avec beaucoup de violence, et qui paraît être un mélange intime d'iodure ammoniac et d'iodide nitreux.

On a essayé de faire de l'ammoniac avec du gaz nitrogène et du gaz hydrogène, par l'action réunie du froid et de la compression; mais on n'y a pas réussi. Lorsqu'au contraire on dissout de l'étain ou du fer dans de l'acide nitrique étendu, l'acide et l'eau se décomposent par l'effet de l'oxydation du métal: le nitrogène du premier et l'hydrogène de la seconde se combinent, pour produire de l'ammoniac, et l'on trouve du nitrate ammoniac dans la dissolution. L'étain oxydé n'est point dissous par l'acide, et laisse toujours ce sel en dissolution; tandis que le fer est précipité presque entièrement par l'ammoniac qui vient de se former, quand on fait digérer l'acide avec plus de limaille de fer qu'il n'en peut dissoudre.

Lorsqu'on mêle du gaz ammoniac avec un acide gazeux quelconque, tel que l'acide carbonique ou chlorhydrique, etc., il se condense sur-le-champ, et forme un précipité semblable à la neige, qui est du carbonate ammoniac ou du sel ammoniac. Dans ce cas, le gaz ammoniac se condense, soit avec la moitié de son volume, soit avec un volume égal au sien, ou double de l'acide gazeux. Le même précipité se forme dans l'air, au-dessus des acides volatils, lorsqu'on les approche d'un liquide contenant de l'ammoniac libre. Cette réaction est si prononcée, que, quand une liqueur ne contient pas assez d'ammoniac pour qu'on puisse en constater la présence par un autre procédé, elle se décèle de suite par une légère fumée qui se forme autour d'un bouchon de verre imbibé d'acide nitrique ou d'acide acétique, qu'on approche de la surface du liquide.

Des fleurs de soufre lavées et desséchées absorbent peu à peu le gaz ammoniac avec lequel on les laisse en contact. Le composé qui se forme en ce cas n'a pas été examiné. La même chose arrive pour le phosphore, en exposant du phosphore pur et sec sur le mercure, à l'action du gaz ammoniac: le gaz est absorbé, et le phosphore converti en un corps de couleur foncée, presque pul-

véruent, dont les propriétés n'ont point été examinées jusqu'à présent.

L'ammoniaque se compose de :

	Centièmes.	Équivalents.
Nitrogène.....	82,544	1
Hydrogène.....	17,456	3

Poids atomique, = 214,475; formule, = NH^3 . Sous forme de gaz, l'ammoniaque est composée, ainsi qu'on l'a dit, de 3 volumes de gaz hydrogène et de 1 volume de gaz nitrogène, les 4 volumes étant condensés en 2 volumes.

L'ammoniaque est une faible base salifiable, et se combine avec les corps électronégatifs anhydres pour former des sels particuliers, qui, à très-peu d'exceptions près, se convertissent immédiatement en sels d'oxyde ammonique au contact de l'eau. L'ammoniaque s'unit à plusieurs oxydes métalliques, de même qu'aux oxysels et aux sels haloïdes des métaux; et, dans la plupart de ces composés, il peut se maintenir en combinaison avec l'eau, sans se changer en oxyde ammonique. Quelques sels métalliques peuvent l'absorber en plusieurs proportions multiples.

4° L'*ammonium* est, ainsi que nous l'avons déjà vu, un radical composé, qui possède en outre toutes les propriétés d'un métal alcalin. Il prend naissance toutes les fois que l'ammoniaque se trouve en contact avec l'eau, avec un oxacide hydraté ou avec un hydracide. Dans tous ces cas, l'hydrogène s'unit à l'ammoniaque pour former de l'ammonium, qui reste en combinaison avec l'oxygène ou le corps halogène. Dans les composés haloïdes que forme l'ammonium, ses éléments sont maintenus avec une très-grande force, tandis que dans l'oxyde ammonique, ou dans son hydrate, ils sont si faiblement unis, que la tension de l'ammoniaque suffit déjà pour les réduire en eau et en ammoniaque, qui se dégage sous forme de gaz.

Ce rapport intime cependant ne serait qu'une supposition probable, si l'on n'avait pas réussi à transporter sur le mercure l'ammonium retiré de ses combinaisons: avec ce métal il forme un amalgame qu'on peut même obtenir cristallisé, bien que la force qui maintient les éléments de cet amalgame soit encore plus faible que celle qui maintient en union les éléments de l'hydrate d'oxyde ammonique; de telle façon que les circonstances électrochimiques dans lesquelles l'amalgame s'est formé venant à cesser,

les éléments obéissent à leur tension, et se séparent à l'état de gaz ammoniac et de gaz hydrogène.

Le métal composé, l'ammonium, fut découvert peu de temps après que *Davy* eut obtenu le potassium et le sodium. Dans les expériences que je fis en commun avec *de Pontin* pour obtenir le potassium par voie de réduction, au moyen d'un courant hydro-électrique, nous ne réussîmes point avec les faibles piles électriques que nous avions alors à notre disposition. Nous essayâmes ensuite d'employer le mercure comme conducteur électronégatif, et nous trouvâmes que non-seulement la potasse et la soude sont réduites et donnent des amalgames, mais encore les terres alcalines : la baryte, la strontiane et la chaux, que *Davy* n'avait pas réussi à réduire. Ceci nous engagea d'essayer la réduction de l'ammoniaque par la même voie; et nous trouvâmes, à notre grande surprise, que ce corps donnait un amalgame bien plus facilement que les substances précédentes. Ces expériences furent faites dans les mois de mars et d'avril 1808, et décrites dans les *Annales économiques de l'Académie des sciences*, mai 1808, pages 110-130. *Davy* leur a donné ensuite plus d'extension. *Seebeck* et *Trommsdorff*, ignorant nos expériences, en firent alors de semblables, et arrivèrent aux mêmes résultats.

La réduction de l'ammonium s'effectue soit par le courant électrique que l'on fait arriver dans un liquide saturé de gaz ammoniac pendant que le mercure sert de conducteur négatif, soit en plaçant l'amalgame potassique ou sodique dans une solution concentrée d'un sel d'oxyde d'ammonium.

Lorsqu'on introduit dans un vase de verre approprié, contenant de l'hydrate d'oxyde ammonique (ammoniaque caustique liquide), un peu de mercure qui est mis en communication avec le pôle négatif de la pile électrique, pendant qu'on plonge dans le liquide un fil de platine du pôle positif, on voit qu'il se dégage du nitrogène du liquide, sans que le mercure laisse échapper de l'hydrogène; au moins ce dégagement n'a pas lieu au commencement de l'expérience. Le mercure se gonfle, devient épais comme du beurre, et cesse d'être liquide. En même temps, l'oxyde ammonique est décomposé de telle façon que l'ammonium se combine avec le mercure du pôle négatif, tandis que l'oxygène se porte sur le pôle positif, où il décompose une portion correspondante d'oxyde ammonique, dont l'hydrogène s'oxyde pour former de

l'eau, et dont le nitrogène s'en va à l'état de gaz. Lorsqu'il s'accumule alors sur le mercure une certaine quantité d'ammonium, l'hydrogène commence à se dégager de l'amalgame; car le mercure ne peut pas maintenir réunis les éléments d'une plus grande quantité d'ammonium; et plus tard l'amalgame agit comme tout autre conducteur métallique. Bien que le composé mercurique occupe plusieurs fois le volume primitif du mercure, il ne contient cependant qu'une très-petite quantité d'ammonium, et, dès que le courant électrique a cessé, il revient très-promptement, avec dégagement d'hydrogène, au volume primitif du mercure, pendant que l'oxyde d'ammonium s'unit au liquide environnant.

On obtient l'amalgame à l'état sec et en plus grande quantité par le moyen suivant :

On prend un morceau de sel ammoniac, on y creuse une fossette, on humecte cette cavité avec un peu d'eau, et on y place un globule de mercure, communiquant, par un fil de platine, avec le pôle négatif de la pile, pendant qu'un autre fil de platine, venant du pôle opposé, plonge dans le sel ammoniac humide. Si l'on rapproche ce dernier autant que possible du mercure, sans cependant le mettre en contact avec lui, on voit le globule grossir tellement, qu'il emplit peu à peu la cavité entière, et qu'il finit même par la dépasser de beaucoup.

Si l'on essaye de décomposer l'ammoniaque sans le secours du mercure, on n'obtient que du gaz hydrogène et du gaz nitrogène; mais il suffit que l'extrémité du fil négatif soit amalgamée avec une couche très-mince de mercure (1), pour que de l'ammonium s'y dépose en prenant la forme d'une arborisation cristalline, de couleur plombée, semblable à celle qui se forme dans la réduction des sels de plomb, et qui augmente de volume jusqu'à ce qu'elle ait acquis assez de légèreté pour se détacher du fil et gagner la surface du liquide, où elle ne tarde pas à se convertir en ammoniaque avec dégagement de gaz, laissant un petit globule mercuriel, qui souvent n'a pas un deux-centième du volume apparent de l'amalgame.

L'ammoniaque est réduite aussi par l'amalgame de potassium sans le concours de l'électricité. Il faut pour cela mêler cet amal-

(1) C'est ce qu'on obtient quand le fil est de fer ou de platine, en plongeant son extrémité dans de l'amalgame de potassium, et essuyant ensuite tout le mercure qui y adhère légèrement.

game avec la poudre d'un sel ammoniac humide, ou le plonger, soit dans la dissolution d'un de ces sels, soit dans de l'ammoniac caustique. On peut alors, si l'on opère dans des vaisseaux clos, obtenir un amalgame tellement imprégné d'ammonium, qu'il surnage la liqueur. La manière la plus ingénieuse de préparer l'amalgame d'ammonium consiste à creuser une cavité dans un morceau de sel ammoniac, à en humecter légèrement la face interne, et à y déposer ensuite une goutte d'amalgame de potassium; l'amalgame d'ammonium ne tarde pas à s'élever au-dessus de la cavité.

On n'est point encore parvenu à obtenir l'ammonium, soit seul, soit combiné avec un métal autre que le mercure; et l'amalgame produit par l'action de l'électricité dure si peu, après qu'il ne fait plus partie de la chaîne électrique, qu'on ne peut point le soumettre à des expériences satisfaisantes. Cet amalgame, agité dans de l'air atmosphérique sec, donne du gaz hydrogène et du gaz ammoniac, qui s'en dégagent aussi quand on le plonge dans de l'éther, du pétrole et du chlore. Quand on détache du sel ammoniac l'amalgame qu'on obtient par la réduction de ce sel en poudre au moyen de l'amalgame de potassium, et qu'on le met dans un vase plein de gaz hydrogène, on peut le conserver, même à une température assez élevée, parce que la présence du potassium paraît plus facilement maintenir réunis les principes constituants de l'ammonium. Lorsqu'on refroidit fortement cet amalgame, par exemple, avec un mélange d'éther et d'acide carbonique solide, on voit, d'après les expériences de *Grove*, qu'il se contracte beaucoup; il durcit, et devient cassant comme de la fonte. Sa cassure est crochue, d'un bleu gris, et ayant peu d'éclat métallique. Dès que la température s'élève au point où l'amalgame devient liquide, il se dégage de l'hydrogène et du gaz ammoniac. Un amalgame d'ammonium préparé avec un amalgame potassique ou sodique dans une cavité de sel ammoniac humecté, et qui retient encore du potassium ou du sodium, peut être conservé pendant plusieurs semaines dans le pétrole parfaitement anhydre; car, ainsi qu'on vient de le dire, ses éléments sont maintenus réunis par la présence de métaux alcalins plus puissants. Il se forme probablement, dans ce cas, une combinaison chimique de mercure potassique avec du mercure ammoniac, qui se conserve mieux que l'amalgame simple.

Nous ne connaissons jusqu'à présent l'ammonium que combiné avec du mercure, à l'état d'amalgame. Lorsque cet amalgame est saturé, il a une couleur gris de plomb; il est cristallin, plus léger que l'eau, et se décompose à la surface de la liqueur, en dégageant de la chaleur et des vapeurs quand il contient beaucoup d'ammonium. Moins chargé de ce métal, il a la consistance du beurre, avec une couleur argentine; il n'est point liquide et se laisse pétrir; il cristallise en cubes lorsqu'on abaisse sa température jusqu'au point de congélation; il ne s'amalgame ni avec le fer, ni avec le platine, et dégage, pendant sa conversion en alcali, du gaz hydrogène, qui s'élève à la moitié du volume que l'amalgame perd quand l'alcali se reproduit. *Davy* a trouvé qu'il contenait $\frac{1}{12000}$ de son poids d'ammonium; *Thenard* et *Gay-Lussac* prétendent, au contraire, que le poids du mercure a augmenté de $\frac{1}{1800}$; mais ni l'une ni l'autre de ces assertions ne peut être considérée comme exacte. L'éther et l'alcool le décomposent avec plus de rapidité que l'eau: du gaz hydrogène se dégage, et de l'ammoniaque se dissout dans la liqueur.

L'ammonium se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Nitrogène	78,005	1
Hydrogène.....	21,995	4

Poids atomique, = 226,954; formule, = NH_4 .

L'oxyde d'ammonium ne peut exister qu'en combinaison avec les corps électronégatifs. Dès que le gaz ammoniac se trouve en contact avec l'eau, il se combine avec ce corps avec dégagement de calorique, et se convertit en hydrate d'oxyde d'ammonium: 1 équivalent d'ammoniaque s'unit à 1 atome d'eau, de manière que $\text{NH}_3 + \text{H}$ se transforme en $\text{NH}_4 + \text{O}$; et l'oxyde ainsi produit se combine avec une plus grande quantité d'eau, pour se changer en hydrate.

L'oxyde ammonique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Ammonium $\left\{ \begin{array}{l} \text{N} = 54,144 \\ 4\text{H} = 15,271 \end{array} \right\}$	69,415	1
Oxygène.....	30,585	1

Poids atomique, = 326,954; formule, = $\text{NH}_4 + \text{O}$ ou $\dot{\text{N}}\text{H}_4$. 100 parties d'eau dans une atmosphère de gaz ammoniac, entre 0° et + 15°, absorbent 47,7 parties de ce gaz en poids, ce qui cor-

respond à 1 équivalent d'ammoniaque pour 4 atomes d'eau, dont un a été employé à la formation de l'oxyde d'ammonium, qui forme avec le reste un hydrate. Cet hydrate, qui est liquide et dont le poids spécifique est 0,872, se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Oxyde ammonique. $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}^3 = 32,3 \\ \text{H} = 16,9 \end{array} \right\}$	49,2	1
Eau.	50,8	3

Dans toutes les autres espèces de gaz, cet hydrate se décompose de manière que du gaz ammoniac se dégage jusqu'à saturation en raison de la température, pendant qu'il reste une solution d'hydrate d'oxyde ammonique dans l'eau. Par suite de cette circonstance, cet hydrate exhale toujours une odeur de gaz ammoniac, et d'autant plus fortement qu'il y a moins d'eau libre. A une chaleur modérée, la décomposition se fait avec tant de violence, que le gaz ammoniac se dégage avec effervescence. Refroidi jusqu'à — 40°, l'hydrate prend la forme solide. Si le refroidissement est brusque, l'hydrate se prend en une masse opaque, gélatineuse. Si, dans le liquide, l'hydrate se trouve dissous dans très-peu d'eau libre, et que le refroidissement se fasse lentement, il s'y dépose de longs cristaux aciculaires, d'un éclat soyeux; mais on ignore si dans ces cristaux l'oxyde ammonique est combiné avec 3 ou avec un plus grand nombre d'atomes d'eau.

On obtient un hydrate d'oxyde ammonique, correspondant à l'hydrate potassique cristallisé $= \text{KH}^s$, en faisant arriver du gaz ammoniac dans de l'eau continuellement refroidie, jusqu'à ce qu'il traverse le liquide sans être absorbé. On a ainsi une liqueur de 0,912 poids spécifique, contenant 23,226 pour cent d'ammoniaque, mais transformés en oxyde ammonique $= \text{NH}^4 + 5\text{H}$. La solution de l'hydrate d'oxyde ammonique dans l'eau est un des réactifs les plus indispensables et le plus fréquemment employés dans les laboratoires de chimie; il est donc de la plus haute importance de l'obtenir pure. Cette solution porte le nom vulgaire d'*ammoniaque caustique liquide*, ou s'appelle tout simplement *ammoniaque caustique*. Ce nom, que nous avons déjà employé précédemment, nous le conserverons dans la suite, bien que, d'après ce qui précède, il est évident que ce liquide n'est pas une simple solution du gaz ammoniac dans l'eau.

Ce liquide se prépare en chauffant un mélange de parties égales

de sel ammoniac pulvérisé (chlorure ammonique) et de chaux vive en poudre, de manière à en dégager le gaz ammoniac, et en faisant arriver celui-ci par un tube de verre dans de l'eau distillée, qui absorbe le gaz. On continue cette opération jusqu'à ce que l'eau se soit chargée de la quantité voulue de gaz ammoniac. Dans ce procédé, le chlore du chlorure ammonique se combine avec le calcium de la chaux, et l'ammonium s'unit à l'oxygène de la chaux pour former de l'oxyde ammonique, qui, à son tour, se décompose immédiatement en eau et en gaz ammoniac; ce dernier s'en va à l'état de gaz, tandis que l'eau est retenue par le chlorure calcique.

Bien que le gaz puisse être ainsi dégagé d'un mélange sec, ainsi qu'on vient de l'indiquer pour la préparation du gaz ammoniac, cette méthode n'est cependant pas très-avantageuse pour préparer l'ammoniaque caustique liquide. Il vaut mieux ajouter de l'eau, par petites portions successives, aux matériaux secs introduits dans le vase distillatoire; la chaux se combine alors avec l'eau en dégageant beaucoup de chaleur, c'est-à-dire qu'elle se délite. La température qui se produit, ainsi que l'eau ajoutée, facilitent la décomposition de la masse, et le gaz ammoniac se dégage avec beaucoup de violence. Dès que le dégagement de gaz commence à se ralentir, on y ajoute encore un peu d'eau, et on continue ainsi jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'eau n'accélère plus le dégagement de gaz; dans ce cas, la masse prend une consistance pâteuse. Pendant toute cette opération, on n'a pas besoin d'appliquer extérieurement de la chaleur; mais lorsqu'on chauffe légèrement le vase distillatoire, le dégagement de gaz recommence, et on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz ammoniac.

Je vais maintenant indiquer quelques détails relatifs à ces procédés, soit qu'on opère avec de l'eau ou sans eau.

1^o *Sans eau.* On prend une cornue tubulée de verre, de grès ou de fer; on la garnit d'un tube de sûreté, et l'on y introduit un mélange de parties égales de sel ammoniac et de chaux vive, tous deux en poudre fine. On lute ensuite à la cornue un récipient de verre tubulé, dont la tubulure est tirée en un long tuyau recourbé, comme l'indique la fig. 1, pl. II, du tome I. Ce tuyau plonge jusqu'au fond d'un flacon à moitié rempli d'eau distillée pure, et qu'on a soin de rafraîchir, pendant toute la durée de

l'opération, en l'entourant, soit de glace ou de neige, soit, à défaut de ces substances, d'eau de source fraîche, que l'on renouvelle souvent. On peut fermer l'ouverture du flacon avec un bouchon de liège, à travers lequel on fait passer le tuyau de verre; mais il ne doit pas être clos hermétiquement. On place la cornue sur un bain de sable, et on l'expose à une chaleur graduellement augmentée, jusqu'à ce que, son fond étant rouge, il ne passe plus aucune bulle de gaz, par le tube, dans le flacon. Le gaz ammoniac entraîne d'abord avec lui l'air atmosphérique contenu dans l'appareil, de manière qu'ordinairement il se perd un peu d'ammoniac; mais la plus grande partie est absorbée par l'eau. Ensuite les bulles qui traversent l'eau du flacon deviennent de moins en moins nombreuses, à mesure que la quantité d'eau mêlée au gaz diminue; et plus tard elles sont absorbées par l'eau avec un bruit particulier. Quoiqu'il en soit, il reste ordinairement encore une petite quantité d'air, qui gagne la surface de l'eau après l'absorption de chaque bulle. Le flacon s'échauffe, et, sans la précaution qu'on a de le rafraîchir sans cesse, une partie du gaz ammoniac que l'eau a dissous s'en dégagerait de nouveau. Plus on peut le tenir froid, plus le liquide qu'il renferme absorbe de gaz. Lorsqu'on fait cette opération dans une saison où l'on n'a pas l'occasion d'entourer le flacon d'eau mélangée de glace, le mieux est de partager l'eau à saturer en plusieurs portions, et de renouveler contre une autre celle qui commence à s'échauffer. Pendant ce temps, la première portion est refroidie dans de l'eau de fontaine fraîche, de manière à pouvoir être substituée à la seconde dès qu'elle commence à devenir chaude. Sur la fin, les bulles commencent à traverser l'eau sans être dissoutes: c'est une preuve que l'eau est saturée. Alors elle a doublé environ de volume. On enlève le flacon, que l'on remplace par un autre. Une livre de sel ammoniac donne assez de gaz pour porter au plus haut degré de saturation deux tiers de livre à peu près d'eau à 0 degré. En général, on obtient une dissolution assez forte quand on prend une livre de sel par livre d'eau. Quelques auteurs indiquent une livre et demie d'eau; mais cette proportion est trop considérable. On conserve la liqueur dans un flacon bouché à l'émeri. Lorsqu'on prépare l'ammoniac caustique par la même voie sèche, le gaz qu'on obtient à la fin de l'opération a une odeur empyreumatique, provenant d'un mélange presque inévitable

d'une petite quantité de matières organiques, détruites par la chaleur. Ce qui reste dans la cornue est du chlorure calcique mêlé de chlorure calcique basique ; dont l'utilisation sera indiquée dans l'histoire des sels, à l'article *Chlorure calcique*.

On prépare aussi l'ammoniaque caustique par la distillation dans des cylindres de fonte, d'où le gaz est conduit, par un tuyau, dans un récipient tubulé en verre, où il dépose l'eau qui s'est dégagée pendant l'opération ; après quoi la tubulure de ce récipient le conduit, comme précédemment, dans un flacon plein d'eau distillée. On évite ainsi les frais de cornues en verre, qui peuvent rarement servir plus d'une fois.

2° *Avec de l'eau.* On peut se servir ici de l'appareil qui vient d'être décrit. On verse de l'eau par le tube de sûreté, mais de manière qu'elle ne tombe qu'au milieu de la masse ; car si l'eau glissait le long des parois, le vase de verre ou de porcelaine serait facilement brisé par la chaleur développée. Plusieurs chimistes recommandent pour cela, au lieu d'une cornue, un matras de verre à col droit, bien fermé par un bouchon qui livre passage à deux tubes de verre, savoir, à un tube de sûreté et à un tube recourbé, servant au dégagement du gaz ; la partie saillante de ce tube communique, soit avec un récipient tubulé, d'où le gaz est conduit dans de l'eau, soit directement avec le flacon d'absorption. La première disposition est, sous tous les rapports, préférable, parce qu'on recueille à la fin, il est vrai, une ammoniaque très-concentrée ; mais, évaporée sur un verre de montre, elle laisse une tache, ce qui n'arrive pas pour l'ammoniaque recueillie dans le flacon, si l'on a employé un verre intermédiaire.

Un vase de verre présente, dans cette opération, toujours le danger d'éclater. On se sert donc plus sûrement et plus commodément d'un vaisseau de cuivre ou de fonte. On lui donne le plus avantageusement la forme d'une cucurbite distillatoire, dont le col aura proportionnellement 3 à 4 pouces de largeur, et l'ouverture sera recourbée en un disque circulaire de 1 pouce de large, bien poli et composé d'une matière suffisamment solide. A cette ouverture s'adapte un couvercle de même métal, muni d'un disque correspondant, arrondi et exactement poli. A ce couvercle sont fixés deux cols légèrement coniques à bords recourbés, susceptibles de recevoir des bouchons, dont l'un contient un tube de sûreté, et l'autre le tube à dégagement. Entre les deux disques

est placé un morceau de cuir de même forme, et trempé préalablement dans un mélange fondu de cire et de suif; les disques sont ensuite appliqués sur le cuivre par trois vis à pression, placées à égale distance l'une de l'autre. La figure 6 de la planche I montre cette disposition. A est la cucurbite, B le couvercle, C les vis de pression, appliquant contre le cuir les bords plats du couvercle et du col; D représente le tube infundibuliforme où se verse l'eau, E le tube à dégagement, F le petit récipient tubulé où se ramasse ce qui pourrait distiller sous forme liquide, et dont la tubulure fait passer le gaz dans le flacon d'absorption (1).

L'usage de cet appareil est extrêmement commode. Il peut être de dimension plus ou moins grande. On peut le disposer facilement d'une manière solide, et l'ouvrir tout aussi facilement. On n'a pas à craindre qu'il se brise, et l'opération y marche très-rapidement. Cet appareil ne doit donc manquer dans aucun laboratoire bien monté.

L'ammoniaque caustique fluide est une liqueur incolore ayant au plus haut degré l'odeur de l'ammoniaque; cette odeur est presque suffocante, si le liquide est fortement saturé. C'est pourquoi on l'appelait anciennement *esprit fétide*. Elle a une saveur lixivielle forte et brûlante; elle irrite la peau et y produit un effet vésicant. Exposée à l'air libre, elle attire en partie de l'acide carbonique, pour se changer en carbonate d'oxyde ammonique, en même temps qu'elle se décompose en partie, en ce qu'il se produit du gaz ammoniac qui se dégage. Pour ces deux raisons, elle doit être conservée dans des flacons hermétiquement bouchés. A cet effet, on ne peut pas employer des bouchons de liège, car ils seraient noircis et corrodés comme par les autres alcalis, quoique plus lentement.

Lorsque son poids spécifique est d'environ 0,91, elle entre en ébullition à + 45 degrés, et le gaz s'en dégage. Mais ce degré d'ébullition s'élève de plus en plus, à mesure que l'air au-dessus de la surface du liquide se sature de gaz ammoniac, et que l'eau elle-même contient moins de ce dernier. De même aussi la dissolution

(1) La figure représente ce flacon plongé dans un vaisseau de cuivre ou de fer-blanc G, au fond duquel on met du sable, de manière que l'ouverture du flacon fasse saillie au dehors. Puis on l'entoure de glace, et on remplit le vase d'eau. L'excès d'eau s'écoule par un tube adapté au vase. H représente un cornet de papier embrassant le tube, pour s'opposer au passage de la poussière.

bout à moins de $+45$ degrés, quand son poids spécifique est au-dessous de 0,91. D'après les expériences de *Dalton*, une eau parfaitement saturée de gaz ammoniac au degré de congélation, entre déjà en ébullition à $+10$ degrés. L'ammoniaque liquide est plus légère que l'eau, et d'autant plus légère qu'elle est plus chargée d'alcali. D'après son poids spécifique, on peut estimer avec assez de précision la quantité d'hydrate d'oxyde ammonique qui s'y trouve. Plusieurs chimistes, en partant de leurs expériences, ont dressé des tables destinées à montrer combien de gaz ammoniac est absorbé par l'eau pour atteindre certains degrés de poids spécifique, entre lesquels les autres degrés ont été intercalés. La table la plus exacte paraît être celle de *Davy* (les nombres marqués d'un astérisque ont été trouvés par l'expérience, et ont servi à calculer les autres).

Poids spécifique de la dissolution.	Ammoniaque.	Poids spécifique de la dissolution.	Ammoniaque.
0,8720*	32, 5	0,9000	26,00
0,8875	29,25	0,9054*	25,37
0,9166	22,07	0,9545	11,56
0,9255*	19,54	0,9597	10,82
0,9328	17,52	0,9619	10,17
0,9385	15,88	0,9629	9,60
0,9435	14,53	0,9692*	9,50
0,9476	13,46	0,9639	9,09
0,9513	12,40	0,9713	7,17

Cette table indique combien d'ammoniaque a été absorbée par l'eau. Pour savoir combien il y a d'oxyde ammonique, le nombre exprimant le poids spécifique de l'ammoniaque, est multiplié par 52,444, ou avec la quantité d'eau, qui transforme 100 parties d'ammoniaque en oxyde ammonique; et le quotient est additionné au nombre pour l'ammoniaque.

L'ammoniaque caustique est le dissolvant d'une multitude de corps qui ne se dissolvent pas dans l'eau seule. En général, elle dissout les mêmes corps que dissolvent les hydrates des alcalis fixes; cependant, en général, c'est un dissolvant moins énergique que ces derniers; quelquefois il ne dissout pas, ou forme avec certaines substances des combinaisons très-peu solubles, qui sont dissoutes par les hydrates des alcalis fixes. Elle dissout divers sels métalliques, par exemple, ceux de zinc, de cobalt, de nickel,

dé cuivre et d'argent, par lesquels l'oxyde ammoniacal est converti en un composé ammoniacal. A défaut de cela, il se forme un sel d'oxyde ammoniacal, et l'oxyde métallique est précipité.

J'ai déjà indiqué dans le tome I, page 161, les changements qui prennent naissance lorsqu'on fait arriver du gaz chlore dans de l'ammoniaque caustique liquide; il se forme ainsi du chlorure ammoniacal et du nitrogène. Si la liqueur est très-concentrée, la décomposition se fait avec explosion et avec production de lumière à chaque bulle qui arrive; cependant, il n'y a aucun danger à craindre. Ce phénomène est dû à la formation simultanée du chlorure nitrique, qui fait explosion avant d'avoir pu se déposer. Si la liqueur est, au contraire, moins concentrée, la décomposition s'effectue paisiblement.

L'ammoniaque est le plus communément employée pour précipiter les terres proprement dites et les oxydes métalliques. Pour cela, elle vaut mieux que les alcalis fixes; car on peut, par l'évaporation, non-seulement éliminer l'excès d'alcali, mais encore le sel ainsi formé avec l'acide peut être sublimé par la dessiccation et l'échauffement du résidu.

Mais, pour cet usage, il faut se procurer l'ammoniaque caustique liquide à l'état de pureté. Par la méthode de préparation indiquée, on peut l'obtenir exempte de matières solides qui pourraient rester après son évaporation, et dont il faut préalablement s'assurer. Mais plus souvent l'ammoniaque liquide contient une matière volatile, savoir, de l'acide carbonique, qui peut donner lieu à des résultats inexacts, en employant l'ammoniaque comme précipitant. Il est donc, pour tout chimiste, de la plus haute importance d'examiner la quantité d'acide carbonique qui pourrait être contenue dans l'ammoniaque employée. A cet effet, on la mêle avec de l'eau de chaux ou avec de l'eau de baryte. Si elle contient beaucoup d'acide carbonique, elle est aussitôt troublée par le carbonate de baryte ou de chaux qui se précipite; si la proportion d'acide carbonique est petite, il ne s'y formera pas immédiatement de précipité. Mais, au bout de 12 heures, on remarque sur les parois du vase incliné, et précédemment couvertes par le liquide, de petits grains cristallins de carbonate terreux. L'ammoniaque ainsi souillée d'acide carbonique n'est pas, pour cela, inutile; on peut l'employer à beaucoup d'usages: seulement elle ne peut servir dans aucun des cas où l'acide carbonique pourrait

faire sentir son action, car le carbonate d'oxyde ammonique précipite, par exemple, les terres alcalines qui ne sont pas précipitées par l'hydrate d'oxyde ammonique. L'acide carbonique dans l'ammoniaque provient souvent de l'acide carbonique de la terre calcaire employée. Cependant l'ammoniaque parfaitement exempte d'acide carbonique se carbonatise facilement à la longue, si le flacon est souvent ouvert, ou si le liquide ammoniacal ne remplit qu'à moitié un flacon imparfaitement bouché.

L'ammoniaque caustique est employée en médecine, soit pour exciter les nerfs olfactifs, soit pour produire sur la peau des phlyctènes, ou un simple érythème; enfin, il sert à la préparation de plusieurs médicaments composés.

L'oxyde d'ammonium forme, avec les acides, des sels très-différents de ceux qui sont produits par la combinaison de l'ammoniaque avec des acides anhydres. Pendant longtemps on a cru, et peut-être plusieurs chimistes croient-ils encore, que la base est la même dans les deux espèces de sels, et qu'il n'y a d'autre différence si ce n'est que les uns sont des sels anhydres, tandis que les autres contiennent 1 atome d'eau de cristallisation. Au lieu de considérer le sulfate d'oxyde ammonique comme une combinaison de l'acide sulfurique avec l'oxyde d'ammonium $= \text{NH}_4\text{S}$, on le regarde comme une combinaison de sulfate d'ammoniaque avec 1 atome d'eau $= \text{NH}_4\text{S} + \text{H}$. Mais l'atome d'eau, qu'on admet dans cette combinaison, ne peut pas en être éliminé pour former un sel anhydre; et il y est retenu jusqu'à destruction totale du sel. Cependant, nous connaissons aujourd'hui, par les expériences de *H. Rose*, un véritable sulfate ammonique, qui possède la propriété, assez peu commune aux sels ammoniacaux, d'être soluble dans l'eau, sans que l'ammoniaque s'y change aussitôt en oxyde ammonique, et qui, tant qu'il n'a pas subi ce changement, a des propriétés toutes différentes de celles du sel d'oxyde ammonique: ces propriétés démontrent que le groupement des atomes dans l'acide n'est pas le même que dans les combinaisons de l'acide avec les oxybases. D'une façon analogue, on a considéré les sels haloïdes de l'ammonium comme des composés, dans lesquels l'ammoniaque serait combinée avec l'hydrogène des corps haloïdés. Mais depuis que nous avons trouvé que, pendant la décomposition du chlorure d'ammonium par un amalgame potassique, le potassium s'échange contre l'ammonium qui est pris par

le mercure à la place de l'autre, on doit en conclure que l'hydrogène, qu'on avait regardé comme appartenant à l'acide dans le chlorure d'ammonium, doit appartenir à l'élément électropositif du sel, à l'ammonium.

Beaucoup de chimistes ont hésité de se prononcer sur ce sujet, et il en est résulté une sorte de confusion dans la dénomination des sels de ces deux bases si différentes; on les a communément appelés *sels ammoniacaux*, en ajoutant, au besoin, pour les sels ammoniacaux proprement dits, le nom d'*anhydres*. A mesure que l'idée qu'on se fait de la différence réelle de ces sels, quant à leur composition, se confirme, il devient nécessaire d'assigner à chaque classe un nom particulier. Le moyen le plus naturel est d'appeler *sels ammoniacaux* ceux dans lesquels l'ammoniaque est la base, et *sels d'ammonium* ceux dans lesquels l'ammonium ou l'oxyde d'ammonium est la base. Il faut passer sur les inconvénients inséparables de la transposition du nom d'un corps à un autre; mais l'avantage qu'on retire des notions certaines et des assertions qui s'y fondent, est trop grand pour qu'on ne doive pas renoncer à d'anciennes habitudes. Dans ce qui précède, le nom de *sels ammoniacaux* a été souvent employé dans l'ancienne acception vulgaire; mais, d'après ce que je viens d'exposer, on fera l'application du principe de nomenclature ici établi.

Sulfure d'ammonium. L'ammonium se combine avec le soufre en toutes les proportions dans lesquelles le potassium et le sodium se combinent avec ce corps; et même il se combine avec le soufre dans une proportion encore plus élevée, qu'on avait supposée pour le potassium et le sodium, mais qu'on n'a pas encore pu obtenir. La méthode de préparation de ces composés peut varier; mais le procédé le plus simple pour préparer des degrés de combinaisons fixes consiste à mêler du sulfure potassique anhydre exactement avec du chlorure ammonique, et à chauffer le mélange doucement dans un appareil distillatoire convenable. Le potassium s'unit au chlore, et le sulfure ammonique se sublime au même degré de sulfuration que le sulfure potassique. Le chlorure ammonique doit être employé en excès; car si le sulfure potassique se trouve en excès, et qu'il ne soit pas au plus haut degré de sulfuration, c'est lui qui passera au plus haut degré de sulfuration en enlevant du soufre à l'ammonium, dont les éléments se séparent, et font dégager du gaz ammoniac et de l'hydrogène. Je

dois cependant faire observer que les différents sulfures d'ammonium n'ont jusqu'ici guère été bien examinés, et que nous manquons à cet égard de détails précis.

1. Le *monosulfure d'ammonium* s'obtient anhydre lorsqu'on mêle le gaz ammoniac sec avec moins que la moitié de son volume de gaz sulfide hydrique anhydre. Celui-ci, en condensant le double de son volume de gaz ammoniac, forme un composé solide, cristallin, qu'on peut sublimer sans altération dans un excès de gaz ammoniac. L'ammoniaque exerce sur le sulfide hydrique le même mode de décomposition que sur l'eau : elle s'unit à l'hydrogène pour former de l'ammonium, qui reste combiné avec le soufre ; mais le sulfure d'ammonium n'est pas, comme l'oxyde d'ammonium, décomposé à une température plus élevée.

On obtient le monosulfure d'ammonium par la voie humide, en partageant une certaine quantité d'hydrate d'oxyde ammonique en deux parties égales, et en saturant l'une de sulfide hydrique, qu'on y fait arriver sous forme de gaz et à l'abri du contact de l'air. Le sulfide hydrique change d'abord l'oxyde ammonique en sulfure d'ammonium, et l'excédant de sulfide s'unit au sulfure d'ammonium pour former du sulfhydrate d'ammonium, jusqu'à ce que 1 atome de sulfure ammonique se soit uni à 1 atome de sulfide hydrique. Après cela, on y ajoute l'autre moitié de l'hydrate d'oxyde ammonique, qui rencontre la quantité de sulfide hydrique exactement nécessaire pour se transformer en sulfure d'ammonium. Si l'on a opéré complètement à l'abri du contact de l'air, on obtient un liquide incolore, d'une odeur et d'une saveur à la fois hépatique et ammoniacale, et d'une réaction alcaline ; il dissout les sulfides, avec lesquels il forme des sels solubles ; avec les acides, il donne naissance à un dégagement de gaz sulfide hydrique et à des sels à oxyde d'ammonium, sans élimination de soufre. Il absorbe très-avidement l'oxygène de l'air. De deux atomes de sulfure d'ammonium, l'un se convertit en oxyde d'ammonium, et l'autre en bisulfure d'ammonium, qui communique à la liqueur une couleur jaunâtre.

Le monosulfure d'ammonium se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Ammonium.....	53,012	1
Soufre.....	46,988	1

Poids atomique, =428,119 ; formule, NH_3S ou NH_4^+S^- .

2. Le *bisulfure d'ammonium* s'obtient à l'état liquide en faisant doucement digérer dans un flacon fermé une solution un peu étendue du sulfure précédent avec des fleurs de soufre lavées, et en continuant la digestion jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. On a alors une solution d'un jaune opalin, ayant la même odeur, la même saveur et la même réaction que le corps précédent; mais, saturée par les acides, elle dégage du sulfide hydrique avec élimination de soufre. Le bisulfure n'a pas encore été préparé ni décrit à l'état solide et anhydre. Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Ammonium.....	36,065	1
Soufre.....	63,935	2

Poids atomique, = 629,204; formule, = NH_4S_2 ou $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_4$. Ce corps ne joue pas, autant qu'on sache, le rôle de sulfobase.

3° et 4°. Le *trisulfure* et le *quadrisulfure d'ammonium* n'ont pas encore été préparés. Cependant, on sait qu'ils peuvent exister sous forme solide, ainsi qu'à l'état de dissolution dans une très-petite quantité d'eau. L'addition d'une plus grande quantité d'eau en fait éliminer du soufre, et dissout le bisulfure qui se forme.

5° Le *quintisulfure d'ammonium* s'obtient par la voie sèche en distillant un mélange de foie de soufre et de chlorure ammonique. Suivant *Fritzsche*, on l'obtient par la voie humide, en faisant de nouveau arriver jusqu'à saturation du gaz ammoniac dans une solution concentrée de sulphydrate d'ammonium, et en y faisant dissoudre du soufre jusqu'à refus. Puis, l'excès d'ammoniaque est saturé de sulfide hydrique; si, par là, la liqueur ne se prend pas en une masse cristalline, il faudra y faire arriver une nouvelle quantité de gaz ammoniac, ajouter du soufre, et saturer l'excès d'ammoniaque par du sulfide hydrique. Dans ce procédé, on a pour but de produire, dans la quantité primitive de l'eau, de nouvelles quantités de composé, et plus même que le liquide ne pourrait contenir en solution. Dès que celui-ci s'est pris en une masse cristalline, on ferme exactement le vase, on chauffe doucement jusqu'à la fusion, et on laisse refroidir : le quintisulfure se dépose sous forme de gros cristaux d'un rouge orange. Ces cristaux ont souvent $\frac{1}{2}$ pouce de longueur et plusieurs lignes d'épaisseur; ce sont des prismes quadrilatères, à facettes terminales obliques aux arêtes, et auxquelles s'associent encore plusieurs faces secondaires. Ils se décomposent à l'air, en dégageant en partie du sulfure

d'ammonium, et se change en partie en hyposulfite d'oxyde ammonique, qui reste mêlé de soufre et qu'on peut séparer par l'eau. L'humidité de l'air hâte considérablement cette transformation. Placé sous une cloche de verre au-dessus de l'acide sulfurique, le quintisulfure d'ammonium cristallisé laisse dégager du sulfure d'ammonium, qui est absorbé par l'acide sulfurique : les deux corps se décomposent et laissent déposer leur soufre, qui reste sous forme d'un agrégat de petits cristaux, conservant la forme et l'arrangement des cristaux détruits. Même en vaisseaux clos, les cristaux s'altèrent aux dépens de l'air qui s'y trouve emprisonné. Le quintisulfure est décomposé par l'eau, qui se charge d'un bisulfure et laisse 3 atomes de soufre; mais, chose singulière, ce soufre se trouve dans l'état allotropique S_7 , c'est-à-dire, sous forme de soufre mou, qui durcit peu à peu et se change en un magma de cristaux microscopiques. Les cristaux de quintisulfure se dissolvent, au contraire, dans l'alcool, et constituent un liquide d'un jaune orange, où cristallise insensiblement du soufre.

Le quintisulfure se compose de :

	En centièmes.	En atomes.
Ammonium.....	18,41	1
Soufre.....	81,59	5

Poids atomique, = 1232,779; formule, = NH_4S^5 ou $\overset{5}{\text{N}}\text{H}_4$.

6° Le *septisulfure d'ammonium* est un degré de sulfuration plus élevé encore que le persulfure qu'on rencontre dans les alcalis fixes (1). Il a été découvert par *Fritzsche*, et s'obtient en séparant du sulfure d'ammonium par l'évaporation du composé précédent. En laissant refroidir sous une grande cloche de verre une solution chaude concentrée de quintisulfure, on voit se déposer du sulfure d'ammonium, sous forme d'une rosée, sur les parois intérieures de la cloche, et dans la capsule se forment des cristaux rouges de septisulfure. On l'obtient également en chauffant doucement la solution au contact de l'air, ou en vase fermé, avec addition de soufre. Les cristaux de quintisulfure, en se décomposant dans un grand vase fermé, laissent une carcasse creuse formée de petits cristaux de septisulfure. Ces cristaux sont d'un rouge rubis, et différent, par leur forme, de ceux du quintisulfure. Le septisulfure est beau-

(1) Il se peut que ce composé soit, dans un alcali, représenté par le sulfure qui se forme lorsqu'on fait digérer avec du soufre une solution d'hépar dans de l'alcool anhydre, et d'où l'eau fait précipiter une quantité abondante de soufre.

coup plus stable que le quintisulfure; il peut être très-bien conservé dans un vase plein et exactement fermé, en le garantissant contre la lumière directe du soleil et la chaleur. Il est insoluble dans l'eau, qui le décompose, mais beaucoup plus difficilement et plus lentement que le quintisulfure; et même, par l'acide chlorhydrique, sa décomposition ne s'effectue pas très-rapidement.

Le septisulfure se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Ammonium.	13,88	1
Soufre.....	86,12	7

Poids atomique, = 1635,11; formule, = NH^4S^7 ou $\overset{+}{\text{N}}\overset{+}{\text{H}}_4\overset{-}{\text{S}}_7$.

Indépendamment de ces composés, on obtient de plusieurs manières des mélanges de sulfures d'ammonium, qui méritent d'être ici plus exactement mentionnés.

Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac en même temps que des vapeurs de soufre à travers un tube de porcelaine incandescent, sans élever la température trop fortement, l'ammoniaque se décompose de façon que 3 atomes s'unissent à l'hydrogène du quatrième atome d'ammoniaque pour former de l'ammonium, lequel se combine avec du soufre, pendant que le nitrogène du quatrième atome se dégage. Pendant cette action, le sulfure d'ammonium se dépose, dans les parties froides du tube, sous forme de cristaux jaunes assez gros; on ne s'est pas assuré à quel sulfure ils appartiennent. Si la température est beaucoup plus élevée, la décomposition de l'ammoniaque est plus profonde; on obtient de l'hydrogène, du nitrogène, du gaz sulfide hydrique, et il se sublime des cristaux de sulphydrate d'ammonium, qui diffèrent cependant beaucoup de ceux du sulfure d'ammonium; car ils sont incolores et beaucoup plus volatils; ils se déposent dans un point bien plus loin de la partie chauffée du tube que les cristaux de sulfure d'ammonium, si ces derniers sont obtenus en même temps.

En distillant un mélange de 1 partie de soufre, de 2 parties de chaux vive et 2 parties de chlorure ammonique, il passe un sulfure d'ammonium sous forme liquide. Dans cette opération, le soufre agit sur la chaux pour former du sulfate calcique et du sulfure de calcium, qui décompose le chlorure d'ammonium: le calcium s'unit au chlore, et le soufre à l'ammonium. Le produit de la distillation est liquide, d'un jaune foncé, et fume fortement

à l'air et dans l'oxygène; mais il ne fume pas dans les gaz exempts d'oxygène. La propriété de fumer tient à ce que le produit s'évapore et s'oxyde à l'air, en formant un sel non volatil et en séparant du soufre, qui se précipite dans l'air comme une fumée. Il est connu depuis longtemps, mais sa composition n'a jamais été examinée. Les anciens chimistes l'appellent tantôt *spiritus sulphuris Beguini*, tantôt *liquor fumans Boylei*. Il est propre à dissoudre une plus grande quantité de soufre; et par là il ne devient pas fumant, mais il acquiert la propriété de couler difficilement, comme une huile. Ce soufre ainsi dissous est précipité par une addition d'eau.

*Ammoniaque et oxyde d'ammonium en combinaison avec des
copules.*

L'ammoniaque, aussi bien que l'ammonium et son oxyde, forment des combinaisons copulées de nature basique, dans lesquelles des composés organiques ou inorganiques font office de copules. Ces combinaisons s'unissent à des oxacides et à des hydracides pour former des sels particuliers, dont les propriétés diffèrent beaucoup de celles des sels d'ammonium; décomposés par une base plus forte, ces sels abandonnent la copule avec l'oxyde d'ammonium, qui, comme s'il était libre, se décompose en eau et en un composé d'ammoniaque avec la copule. Les plus remarquables sont les bases salines végétales, qui seront décrites dans la *Chimie organique*. A l'occasion du platine, on mentionnera des combinaisons semblables, dans lesquelles le chlorure platinique amidé et l'amidure platinique constituent les copules. La combinaison avec l'amidure platinique a cela d'extraordinaire que l'oxyde d'ammonium s'y maintient sous forme d'hydrate cristallisé, et représente un alcali qui, en causticité, rivalise avec les alcalis fixes. Par la distillation des corps organiques nitrogénés, on obtient plusieurs composés semblables, dans lesquels des carbures hydriques fonctionnent comme copules. Dans ce cas sont l'aniline, l'odorine, l'animine, etc., qui seront décrites en temps et lieu. Je ne veux décrire ici, comme un exemple de ces composés, que l'oxyde urique ammoniacal, que nous avons déjà eu plusieurs fois l'occasion d'indiquer, surtout à propos de l'acide cyanurique, tome I, page 719; et nous avons de même mentionné, tome I, page 845,

un sulfide du même radical, le sulfide urique. Parmi les composés de ce genre, c'est cependant l'un de ceux dans lesquels le caractère basique de l'ammoniaque est le moins marqué.

Oxyde urique ammoniacal; urée. D'après la découverte de *Wöhler*, ce corps s'obtient, par une voie inorganique, en évaporant doucement une solution aqueuse de cyanate d'oxyde ammonique : les éléments se groupent alors de telle façon que l'hydrogène et l'oxygène, qui changent l'ammoniaque en ammonium, se portent du côté électropositif au côté électronégatif, et se combinent avec les éléments de l'acide cyanique. Avant l'évaporation, le sel est $=C^2N^2O + NH^2O$; après l'évaporation, il se dépose des cristaux composés de $C^2H^2N^2O^2 + NH^2$; c'est là l'oxyde urique ammoniacal.

Liebig a indiqué le mode de préparation suivant, beaucoup moins coûteux : un mélange de 28 parties de sel lixiviel de sang et de 14 parties de manganèse (oxyde manganique), l'un et l'autre finement pulvérisés, est chauffé jusqu'au rouge faible sur une plaque de fer (et non dans un creuset), maintenue au-dessus d'un feu de charbon ; le mélange s'y allume spontanément et brûle lentement. En remuant fréquemment, on empêche la masse de s'agglutiner, et on favorise l'accès de l'air. La masse brûlée et refroidie est ensuite épuisée par de l'eau froide, et le liquide ainsi obtenu est mêlé avec 20 $\frac{1}{2}$ parties de sulfate ammonique sec, qu'on trouve dans le commerce ou qu'on prépare tout exprès pour cet usage, en saturant de l'acide sulfurique par du carbonate ammonique, et évaporant à siccité. Il est avantageux de mettre en réserve le premier digestum concentré, obtenu avec le sel lixiviel de sang brûlé, de dissoudre à la température ordinaire, dans la dernière eau de lavage, le sulfate ammonique, et de mélanger cette solution avec la première liqueur concentrée. D'ordinaire, il se forme immédiatement un abondant précipité de sulfate potassique, d'où l'on sépare le liquide par décantation ; celui-ci est ensuite évaporé dans un bain d'eau ou dans un endroit chaud, avec la précaution d'éviter l'ébullition : il se dépose continuellement des croûtes cristallines de sulfate potassique, et on décante le liquide tant que cela est possible. Ce dernier est alors complètement réduit à siccité, et traité avec de l'alcool bouillant de 0,80 à 0,90, qui dissout l'oxyde urique ammoniacal. Par l'évaporation et le refroidissement de la liqueur, celui-ci se dépose sous forme cristalline, tandis que les

sulfates y restent non dissous. On obtient ainsi, pour une livre de sel lixiviel de sang, près de 4 onces d'oxyde urique ammoniacal parfaitement incolore et en beaux cristaux.

Pendant la combustion à l'air du sel lixiviel de sang mêlé de manganèse, il se produit facilement un cyanate potassique, qui se dissout dans l'eau froide sans se décomposer; il faut éviter de le chauffer avec l'eau, parce que, dans ce cas, il se décompose facilement en ammoniaque et en bicarbonate potassique. Par le mélange du cyanate potassique avec le sulfate ammonique, il se forme du sulfate potassique et du cyanate ammonique, qui, à une douce chaleur, se change en oxyde urique ammoniacal.

L'oxygène du manganèse est, comme on le voit facilement, loin de suffire pour convertir en acide cyanique tout le cyanogène du sel lixiviel de sang; mais une plus grande quantité aurait pour inconvénient de changer en carbonate potassique une partie du cyanate potassique formé; il vaut donc mieux emprunter à l'air l'oxygène qui manque dans le manganèse. Les expériences faites pour changer en acide cyanique tout le cyanogène du sel lixiviel de sang par l'addition de la quantité calculée de manganèse et de carbonate potassique, n'ont pas fourni de meilleur résultat que le grillage lent de ce sel avec une quantité insuffisante de manganèse.

Il arrive quelquefois que la solution contenant le sulfate potassique et l'oxyde urique ammoniacal est colorée en jaune par du cyanoferride ammonique ou potassique, qui se dissout dans l'alcool et colore en jaune les cristaux de l'oxyde urique ammoniacal; on l'en sépare facilement par l'addition d'une petite quantité de solution de sulfate ferreux; après la séparation du bleu de Prusse ainsi formé, on ajoute à la liqueur du carbonate ammonique; par là le sel de fer ajouté en excès est décomposé, et la liqueur devient limpide et incolore; elle est ensuite évaporée et traitée comme ci-dessus.

Cependant, la méthode de préparation la moins coûteuse consiste à retirer de l'urée évaporée le nitrate ou l'oxalate d'oxyde urique ammoniacal, ainsi que je le dirai à la fin de la description des sels ammoniacaux dans l'halurgie, et à séparer, par une base plus énergique, l'oxyde urique ammoniacal.

On le retire de l'oxalate, en dissolvant ce sel dans un peu d'eau bouillante, et en mêlant la solution avec du carbonate cal-

cique pur bien pulvérisé, ou plutôt avec celui qui a été récemment précipité, lavé, et non encore desséché. On ajoute de ce carbonate jusqu'à ce que la liqueur ait cessé de rongir le papier de tournesol. Le liquide est ensuite séparé, par le filtre, de l'oxalate calcique précipité, et évaporé à siccité dans un bain d'eau; le résidu est dissous dans l'alcool anhydre, qui laisse d'ordinaire un peu d'oxalate potassique, qui souille souvent l'acide oxalique, et une portion d'oxalate d'oxyde ammonique, provenant des sels ammoniacaux contenus dans l'urine.

On le retire du nitrate d'oxyde urique ammoniacal, en dissolvant ce sel dans l'eau, en le décomposant de même par du carbonate barytique, évaporant la liqueur à siccité dans un bain d'eau et traitant le résidu par de l'alcool anhydre, qui dissout l'oxyde urique ammoniacal et laisse du nitrate barytique. La solution alcoolique est réduite, par la distillation, au quart de son volume; puis elle est abandonnée, en un vase ouvert, à l'évaporation spontanée, pendant laquelle l'oxyde urique ammoniacal se dépose sous forme cristalline.

L'oxyde urique ammoniacal a les propriétés suivantes : par un prompt refroidissement de sa dissolution, il cristallise en aiguilles déliées et d'un éclat soyeux; mais, par l'évaporation spontanée, il prend la forme de prismes à quatre pans, longs, étroits et incolores. En petite quantité, il ne produit que de légères efflorescences sur les parois du vase. La meilleure manière de l'obtenir cristallisé, est d'en laisser refroidir lentement la dissolution alcoolique saturée et bouillante. Suivant *Prout*, il contient toujours une base quand il ne cristallise qu'en feuillets minces. Il a une saveur fraîche, analogue à celle du nitre, et il est inodore. Il ne réagit ni comme un acide ni comme un alcali. Il ne change point à l'air, à moins que celui-ci ne soit chaud et très-humide; en ce cas, il tombe en déliquescence. Son poids spécifique est de 1,35, d'après *Prout*. Chauffé jusqu'à +120 degrés, il fond sans se décomposer; mais, à quelques degrés au-dessus, il entre en ébullition; il se dégage une grande quantité d'ammoniaque, et il se sublime un peu de cyanate d'oxyde d'ammonium, sans aucun mélange de cyanure ammonique; la masse en fusion prend peu à peu l'apparence d'une bouillie, et lorsqu'on ménage la chaleur, il finit par rester une poudre d'un gris blanc, qui est de l'acide cyanurique. (*Voy. t. I, page 721.*)

L'oxyde urique ammoniacal a des propriétés basiques faibles; il n'a pas de réaction alcaline, et ses sels rougissent le papier bleu de tournesol. On fut donc longtemps sans connaître la propriété qu'il a de former des sels avec les acides. Depuis lors, on découvrit, pour ainsi dire, un sel après l'autre. Primitivement on ne connaissait pendant longtemps que le nitrate, qui fut découvert par *Cruikshank*; plus tard, *Prout* découvrit l'oxalate, et *Kodweiss* le cyanurate; enfin, *Cap* et *Henry* démontrèrent que l'oxyde urique ammoniacal forme, en général, des sels avec les acides. Mais c'est *Regnault* qui a fait connaître la véritable nature basique de ce composé: il a trouvé que les sels que ce composé forme avec les oxacides contiennent un atome d'eau non éliminable; ce qui fit voir clairement qu'il n'y avait pas seulement de l'ammoniaque, mais que cette ammoniaque, par la saturation avec un acide, était changée en oxyde d'ammonium, et que la base de ces sels était de l'oxyde urique ammoniacal. *Erdmann* et *Pelouze* ont ensuite démontré que sa combinaison avec l'acide chlorhydrique est un composé de chlorure ammonique avec l'oxyde urique comme copule; d'où il résulte que la copule accompagne le métal ammonium lui-même.

Longtemps avant que cette opinion sur la nature et la composition de ce corps ne fût formulée, *Prout*, puis *Liebig* et *Wöhler*, avaient analysé ce corps et obtenu des résultats complètement concordants, d'après lesquels sa composition élémentaire est:

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	19,92	2
Hydrogène.....	6,62	8
Nitrogène.....	46,94	4
Oxygène.....	26,52	2

Ce qui donne la composition rationnelle:

		Centièmes.	Equivalents.
Ammoniaque . . .	H^6N^3	28,435	1
Oxyde urique. . .	$\text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2\text{O}^2$	71,565	1
	$\text{= C}^2\text{H}^6\text{N}^4\text{O}^2$		

Poids atomique, = 754,23; formule, = $\text{NH}^3 + \text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2\text{O}^2$.

Avant les recherches de *Regnault*, on avait plusieurs idées différentes sur la composition de ce corps. Ainsi, on croyait que c'était de l'oxamide combinée avec 1 atome d'amide de plus. Il serait

inutile de s'y arrêter, depuis que la manière dont ce corps se comporte avec les acides a révélé sa véritable nature.

Les combinaisons que l'oxyde urique ammoniacal forme, dit-on, avec d'autres bases, n'existent probablement pas; ce qu'on a considéré comme des combinaisons de ce genre n'était peut-être que des mélanges de nitrate d'oxyde urique ammoniacal avec une autre base; tel est, par exemple, le cas de la prétendue combinaison argentique, obtenue en précipitant par un alcali une solution concentrée d'oxyde urique ammoniacal, mêlée de nitrate argentique. L'oxyde urique ammoniacal est décomposé à chaud par des bases énergiques; il se forme de l'ammoniaque et de l'acide carbonique. Il paraît pouvoir se combiner avec certains sels, dont il change alors la solubilité et la forme cristalline, et dont il peut être séparé par l'alcool. Sa solution n'est précipitée par aucun sel métallique; elle ne l'est pas davantage par l'infusion de noix de galle.

Quant à ses rapports physiologiques, j'en parlerai à l'article *Urine*, dans la *Chimie animale*.

5. *Baryum*.

Pour obtenir ce métal, on emploie le mercure à titre de conducteur négatif, sur lequel on place l'hydrate barytique réduit en bouillie claire avec de l'eau. On plonge dans cette bouillie un fil de platine partant du pôle positif. Il faut que la batterie électrique soit composée d'un grand nombre de plaques, et qu'elle ait beaucoup d'intensité, sans quoi l'eau seule se décompose. L'amalgame que l'on obtient est distillé ensuite dans des vaisseaux de verre remplis de gaz hydrogène. Le mercure se volatilise, et le baryum reste, quoique imparfaitement débarrassé du mercure. On ne doit pas pousser la chaleur jusqu'au rouge, parce qu'alors le verre se trouverait réduit. On peut aussi se procurer du baryum sans le concours de l'électricité, en faisant rougir la baryte dans un tube de fer, à travers lequel on dirige un courant de vapeur de potassium. On obtient de cette manière un mélange de baryum et de sousoxyde de potassium. On extrait le métal au moyen du mercure, dont on le débarrasse ensuite par la distillation. Le baryum ressemble à l'argent. Il se précipite au fond de l'eau et de l'acide sulfurique concentré, s'oxyde vivement dans l'eau, dégage du gaz

hydrogène, et se convertit en baryte. A l'air, il se couvre peu à peu d'une pellicule de terre. Il entre en fusion avant d'être rouge, et à cette dernière chaleur il réduit le verre, sans se volatiliser. On peut l'aplatir un peu, de sorte qu'il ne paraît pas être tout à fait dépourvu de malléabilité.

L'atome de baryum pèse 856,88, et il a pour symbole Ba. On lui connaît deux degrés d'oxydation : la *baryte* et le *suroxyde de baryum*.

a. La *baryte* fut découverte par *Scheele* en 1774. On la nomma d'abord *terre pesante*, à cause de sa pesanteur ; mais ensuite on changea cette dénomination pour celle que l'usage a fait adopter généralement, et qui a la même signification. C'est surtout combinée avec l'acide sulfurique que la nature nous offre la baryte, dans un minéral cristallisé qu'on appelle *spath pesant*. Elle se rencontre aussi quelquefois unie à l'acide carbonique, dans un autre minéral nommé *wilhérite*.

Voici le procédé qui sert ordinairement pour l'extraire du sulfate de baryte ou spath pesant. On prend huit parties de spath débarrassé par l'eau des parties grossières, et une partie de charbon ; on les réduit en poudre très-fine, et on les mêle exactement ensemble ; après quoi on les triture avec deux parties de résine ou de farine de blé. On introduit le mélange dans un creuset de Hesse, et on l'expose, pendant trois quarts d'heure, dans un fourneau à vent, à une température voisine du rouge blanc. Pendant la calcination, le charbon se combine avec l'oxygène de l'acide sulfurique et de la baryte ; d'où résulte du gaz oxyde carbonique qui se dégage, tandis que le soufre reste combiné avec le baryum. On ajoute de la résine ou de la farine, parce que, venant à se fondre sous l'influence de la chaleur, elle pénètre dans la masse, et, après s'être carbonisée à la chaleur rouge, elle produit un mélange plus intime de charbon. La masse ainsi obtenue est un mélange de sulfure de baryum et de charbon. On la mêle avec de l'eau bouillante, et l'on ajoute peu à peu de l'acide nitrique, en remuant toujours, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfide hydrique. Alors on filtre la dissolution chaude, et on lave le résidu insoluble, qui contient souvent beaucoup de spath pesant non décomposé. On évapore la liqueur jusqu'à cristallisation ; les cristaux obtenus sont du nitrate barytique. On les redissout, on les fait cristalliser une seconde fois, puis on les calcine dans une cornue

de porcelaine, jusqu'à ce qu'au rouge blanc il ne se dégage plus aucun gaz. Le résidu de la cornue est de la baryte pure. Cette opération offre cependant deux inconvénients. D'abord le sel fond dans le commencement, il se boursoufle, de manière à s'élever facilement dans le col de la cornue, si celle-ci n'a pas un volume proportionné. On peut remédier à cet inconvénient en employant une cornue d'une capacité suffisante, et en chauffant la matière d'abord avec précaution, et en continuant ainsi la chaleur pendant une bonne heure; puis on chauffe plus fortement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz, ce qu'on reconnaît facilement lorsqu'on munit l'ouverture du col de la cornue d'un bouchon livrant passage à un tube de verre, qu'on plonge de temps en temps dans l'eau. Le second inconvénient qui se présente pendant la calcination dans une cornue est sans remède; car il consiste en ce que la baryte libre, qui touche immédiatement la cornue, est souillée d'acide silicique et d'alumine, qui entrent dans la composition de la cornue.

En décomposant le nitrate barytique par la calcination, il se dégage de l'oxygène, et il reste du nitrite barytique. Celui-ci dégage ensuite de l'oxygène et du nitrogène, et laisse un composé de baryte et d'oxyde nitrique; et ce dernier, pour être expulsé, exige une température encore plus élevée. Si tout cela n'a pas eu lieu, et qu'on emploie ensuite la baryte pour la préparation du suroxyde, en la calcinant dans un courant d'oxygène, on pourrait croire que, dans cette opération, il n'y a pas d'oxygène absorbé; car, à mesure que l'oxygène est absorbé, l'oxyde nitreux est expulsé, et il se dégage du tube un gaz dans lequel on peut rallumer un corps en ignition, comme dans l'oxygène. Ce dégagement cesse au bout de quelques instants; puis on ne voit plus paraître aucun gaz jusqu'à ce que la baryte soit saturée. Avant d'enlever la terre, il faut casser la cornue, et séparer, en raclant, le reste de la masse plus pure des portions adhérentes à la cornue; mais il faut avoir soin de ne pas y laisser tomber l'haleine, parce que la matière attire l'humidité et l'acide carbonique.

Si l'on n'a pas l'intention de se procurer la baryte à l'état compacte, on peut se servir d'une autre méthode de préparation moins coûteuse, indiquée par *Mohr*. On emploie, à cet effet, un creuset de Hesse ordinaire, dont l'intérieur a été frotté d'un mélange d'eau et de spath pesant finement broyé (sulfate barytique na-

turel), puis desséché. On mêle le nitrate barytique en poudre bien exactement avec un poids égal de spath pesant, et on le jette dans le creuset, avec la précaution de ne pas en détacher l'enduit ; on met par-dessus une couche de spath pesant pulvérisé. Le creuset est fermé par un couvercle, puis chauffé jusqu'à la décomposition complète du nitrate barytique, ce qui s'effectue sans le moindre boursoufflement. Dans la masse refroidie on enlève la baryte par l'eau bouillante, et il reste du spath pesant en poudre, qu'on réserve pour de nouvelles opérations. Le creuset ainsi employé est garanti par son enduit contre l'action de la baryte, et se maintient intact.

Avec le carbonate barytique, dont la description sera donnée à l'occasion des sels de baryte, on peut se procurer la baryte caustique par le moyen suivant : 100 parties de carbonate barytique pur, et qu'on a fait légèrement rougir, sont mêlées intimement avec 6 à 10 parties de charbon de bois finement pulvérisé, puis réduites, au moyen d'un mucilage de gomme adragant, en une pâte ferme, dont on fait une boule, qu'on introduit dans un creuset bien brasqué, et qu'on couvre avec soin d'un plus petit creuset renversé. Le creuset est ensuite exposé, pendant trois quarts d'heure ou une heure, à un bon feu de forge. Si l'on peut se procurer une bonne cornue en grès, on y introduit la masse, et on la chauffe dans un fourneau à vent, jusqu'à ce qu'il n'en sorte plus de gaz. Sous l'influence d'une température élevée, le charbon décompose l'acide carbonique, et le convertit en gaz oxyde carbonique, qui, n'ayant pas d'affinité pour la baryte, s'échappe sous forme gazeuse. La baryte reste pure, mêlée cependant avec un peu de charbon en poudre, et parfois aussi avec une petite quantité de carbonate, qui a échappé à la décomposition.

Le même moyen peut servir aussi à extraire la baryte caustique du carbonate naturel ou withérite. Mais ce minéral est beaucoup plus difficile à décomposer, parce que ses molécules adhèrent plus intimement les unes aux autres que celles du carbonate obtenu par précipitation.

On peut encore dissoudre le carbonate barytique dans de l'acide nitrique, et décomposer ensuite le nitrate par la chaleur, ainsi qu'il vient d'être indiqué.

La baryte obtenue par l'un ou par l'autre de ces procédés est anhydre, et on ne parvient à la foudre qu'au moyen d'un courant

brûlant de gaz oxygène et hydrogène, ou dans le foyer d'un miroir ardent. La baryte anhydre est d'un blanc grisâtre. Son poids spécifique est plus grand que celui d'aucune autre terre alcaline, ce qui lui a valu le nom de baryte (de βαρύς, pesant); les anciens chimistes l'appelaient *terra ponderosa*. Il a été impossible de déterminer son poids spécifique d'une manière parfaitement rigoureuse. On en a donné le nombre 4,00; mais il est trop bas. Quant à son affinité pour les corps électronégatifs, la baryte ne le cède guère à la potasse ni à la soude. Exposée à l'air, elle en attire l'eau et l'acide carbonique, et elle se délite. Elle se délite également à l'air humide, mais exempt d'acide carbonique, et forme un hydrate. Mêlée en poudre grossière avec $\frac{1}{9}$ de son poids d'eau, elle se combine avec celle-ci en produisant un si fort dégagement de chaleur, que la masse peut devenir incandescente et se fondre. Son hydrate se dissout dans quatre fois son poids d'eau; la solution filtrée bouillante dans un flacon qu'on bouche aussitôt laisse, par le refroidissement, déposer des cristaux contenant beaucoup d'eau de cristallisation. L'eau-mère est une solution de baryte dans l'eau, qu'on appelle *eau de baryte*; on la conserve dans un flacon bien fermé, ou bien on continue à l'évaporer par l'ébullition dans un matras, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que $\frac{1}{6}$ de la liqueur, qui, par le refroidissement, donne une nouvelle quantité de cristaux.

Un autre mode de préparation de l'hydrate barytique consiste à réduire le spath pesant, par le moyen qui vient d'être indiqué, à l'état de sulfure de baryum, à épuiser la masse par l'eau bouillante, à mêler la solution filtrée et encore bouillante avec de l'oxyde cuivrique en poudre fine, et à agiter la liqueur jusqu'à ce que quelques gouttes versées dans une solution d'acétate plombique ne produisent plus de précipité foncé, qui dénoterait la présence du sulfure de baryum. Dans cette opération, le sulfure de baryum échange son soufre contre l'oxygène de l'oxyde cuivrique, et on obtient de la baryte dissoute dans la liqueur, et du sulfure de cuivre qui reste insoluble. La liqueur filtrée bouillante laisse, par le refroidissement, déposer des cristaux d'hydrate barytique.

L'hydrate forme des cristaux transparents, en partie quadrilatères, en partie prismatiques: ce sont des prismes lisses à six pans, terminés par des pyramides à quatre faces. Il a une saveur âcre,

caustique et alcaline. Il agit comme poison sur les animaux vivants. A une haute température, il fond dans son eau de cristallisation, qui s'évapore peu à peu, de manière qu'il finit par la perdre entièrement et rester sous la forme de poudre. Dans cet état, son poids est diminué de moitié. A une température plus élevée encore, mais qui n'a pas besoin d'être portée jusqu'au point où l'argent entre en fusion, il fond, et devient coulant comme de l'huile. Versé sur un corps froid, il se solidifie, et prend un aspect cristallin, en sorte qu'il ressemble assez bien à la potasse fondue et coulée. Il ne perd point, par cette opération, l'eau qui le constitue à l'état d'hydrate, parce qu'elle ne peut pas être expulsée par le feu.

Exposé à l'air, l'hydrate barytique attire l'acide carbonique, et se délite, en se transformant en carbonate. L'eau de baryte qu'on laisse à l'air libre s'y couvre d'une pellicule de carbonate, qui finit par tomber au fond du vase, et qui se renouvelle jusqu'à ce que la liqueur ne contienne plus de baryte en dissolution. Si l'on fait congeler lentement l'eau de baryte, la terre cristallise, et l'on peut obtenir ainsi des cristaux très-volumineux et réguliers. L'hydrate barytique est soluble dans l'alcool; mais il exige, pour s'y dissoudre, 150 à 200 parties de ce liquide bouillant.

La baryte est remarquable par sa puissante affinité pour l'acide sulfurique, qui surpasse celle de toutes les autres bases salifiables. Le composé qu'elle forme avec cet acide est absolument insoluble dans l'eau : aussi se sert-on de la baryte, dans les expériences chimiques, pour reconnaître la présence et évaluer la quantité de l'acide sulfurique. Elle est même, dans les analyses des substances qui contiennent du soufre, le moyen le plus sûr auquel on puisse recourir pour déterminer la quantité de ce dernier corps. A cet effet, on convertit le soufre, par le nitre ou l'acide nitrique, en acide sulfurique, que l'on précipite ensuite à l'aide d'un sel barytique quelconque. La baryte se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Baryum.....	89,55	1
Oxygène.....	10,45	1

Poids atomique, =956,88 ; formule, =BaO ou $\dot{\text{B}}\text{a}$.

L'hydrate fondu se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Baryte.....	89,48	1
Eau.....	10,52	1

Poids atomique, = 1069,36 ; formule, = BaH .

L'hydrate cristallisé se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Baryte.....	45,97	1
Eau.....	54,03	10

Ces cristaux, chauffés jusqu'à $+100^\circ$ dans un courant d'air exempt d'acide carbonique, tombent, suivant *Smith*, en une poudre composée de BaH .

2° *Suroxyde de baryum*. On l'obtient en brûlant le métal dans du gaz oxygène, ou faisant rougir de la baryte caustique et anhydre dans un tube de porcelaine à travers lequel on dirige un courant de gaz oxygène. Celui-ci est absorbé en entier; et lorsqu'il commence à sortir par l'autre extrémité du tube, la terre est presque entièrement suroxydée. On continue encore l'opération pendant quelque temps, afin de saturer complètement la baryte d'oxygène. Il faut avoir soin de faire passer le gaz sur de l'hydrate potassique avant qu'il n'arrive sur la baryte, pour le débarrasser de l'acide carbonique et de l'eau, qui, tous deux, décomposent le suroxyde.

Ce dernier a une teinte de gris sale. Pulvérisé et mêlé avec de l'eau, il se réduit en une poudre extrêmement fine et blanche comme de la neige, sans donner lieu au moindre dégagement de chaleur. Cette poudre est l'hydrate du suroxyde de baryum. D'après *Liebig* et *Wöhler*, on l'obtient très-facilement en chauffant une partie de baryte anhydre, dans un creuset de platine, jusqu'au rouge naissant, et en la saupoudrant petit à petit avec une partie de chlorate potassique pulvérisé; par ce moyen la baryte brûle d'une manière visible aux dépens de l'oxygène du chlorate potassique, et se transforme en suroxyde. On laisse refroidir la masse, qui est un mélange de chlorure potassique et de suroxyde barytique, et on la traite par l'eau; celle-ci fait passer le suroxyde à l'état d'hydrate et dissout le chlorure potassique. On exprime bien le suroxyde et on le fait sécher à l'air libre, sans le concours de la chaleur. — Suivant *de Saussure*, on obtient cet hydrate sous la forme de cristaux, en laissant de l'eau de baryte pendant quelque

temps en contact avec une grande quantité d'air atmosphérique exempt d'acide carbonique. *Saussure* ayant versé une couche mince d'eau de baryte sur le fond d'un grand flacon, et abandonné le flacon bouché pendant 3 à 4 semaines dans un endroit dont la température variait entre $+2$ et 10 degrés, il se forma des cristaux d'hydrate de suroxyde d'un diamètre de 3 à 4 millimètres.

C'est la propriété qu'il a de se combiner avec l'eau qui nous a fait connaître le suroxyde hydrique; car, lorsqu'on mêle cet hydrate avec un acide étendu, la baryte se combine avec l'acide, tandis que l'eau et l'oxygène, qui se dégagent en même temps, donnent naissance au nouveau composé. Si l'on verse sur l'hydrate de suroxyde de baryum une dissolution de certains sels métalliques, tels que le nitrate manganique, zincique, cuivrique ou niccolique, la baryte se combine avec l'acide, et l'oxyde métallique passe à l'état de suroxyde. On peut faire rougir le suroxyde de baryum sans qu'il se décompose; mais à une très-haute température il perd, dans des vaisseaux ouverts, une partie de son oxygène. Au contraire, son hydrate est décomposé par l'eau bouillante, avec dégagement de gaz oxygène; et l'on ne peut le dessécher ni par la chaleur, ni sous le récipient de la machine pneumatique. On obtient cet hydrate sous la forme de paillettes cristallines et soyeuses, en versant une dissolution de suroxyde hydrique dans de l'eau de baryte. La facilité avec laquelle il se décompose, et repasse à l'état de baryte, fait qu'il a une saveur alcaline, et qu'il réagit, à la manière des alcalis, sur les couleurs végétales.

Ce suroxyde et ceux des terres suivantes ont été découverts par *Thenard*; il a trouvé que le baryum contient, à l'état de suroxyde, deux fois autant d'oxygène que la baryte. Ce suroxyde se compose donc de :

	Centièmes.	Atomes.
Baryum	81,08	1
Oxygène	18,92	2

Poids atomique, $=1156,88$; formule, $=\ddot{\text{B}}\ddot{\text{a}}$. L'hydrate, d'après une expérience approximative de *Liebig* et *Wöhler*, se compose de 1 atome de suroxyde et de 6 atomes d'eau $=\ddot{\text{B}}\ddot{\text{a}}\text{H}^6$.

Sulfure de baryum. On peut l'obtenir de plusieurs manières différentes :

a. On fait rougir de la baryte caustique dans un tube de porce-

laine, et on y fait passer, au rouge, un courant de gaz sulfure hydrique.

b. On chauffe de même, dans un courant de gaz sulfure hydrique, du sulfate barytique réduit en poudre. La température doit, dans ce cas, être portée complètement jusqu'au rouge, parce que l'hydrogène n'exerce pas d'action réductrice à une température plus basse; ainsi, le sulfate barytique reste non altéré lorsqu'on le chauffe dans une boule de verre au-dessus d'une lampe à alcool. Dans ces deux opérations, il se forme de l'eau et du sulfure de baryum.

c. On fait arriver du sulfure carbonique gazeux sur de la baryte incandescente, ou même sur du carbonate barytique. La baryte brûle dans le gaz du sulfure carbonique, et il se produit du sulfure de baryum et du carbonate barytique. L'expérience étant continuée à une forte chaleur, ce dernier lui-même se décompose, et on obtient du sulfure de baryum, du gaz oxyde carbonique et du soufre libre, qui se sublime.

d. On taille un morceau de charbon de manière à le faire entrer exactement dans un creuset de Hesse; on le perce au milieu pour en faire, en quelque sorte, un creuset de charbon; on en remplit la cavité jusqu'aux $\frac{3}{4}$ avec de la poudre de sulfate barytique; on ferme l'ouverture avec un couvercle de charbon; on remplit le creuset argileux de poussière de charbon; on y renverse, en guise de couvercle, un autre creuset plus petit; et on évapore le tout au tirage d'un feu de forge. A une chaleur suffisante, la portion qui se trouve immédiatement en contact avec le charbon se réduit à l'état de sulfure de baryum: il se produit du gaz acide carbonique qui, dans la cavité de charbon incandescent, se change en gaz oxyde carbonique; celui-ci se change, à son tour, aux dépens du sulfate barytique, en acide carbonique, qui, de nouveau, est réduit à l'état d'oxyde carbonique par le creuset de charbon. Le sulfate barytique se trouve donc dans une atmosphère permanente de gaz oxyde carbonique, et se réduit par là complètement à l'état de sulfure de baryum, qui reste sous forme d'une masse granuleuse cristalline, contractée, d'un gris blanc.

Si l'on a besoin de retirer du spath pesant une plus grande quantité de sulfure de baryum, par exemple, pour la préparation de la baryte, on peut même se passer d'un creuset. On mêle inti-

mement 5 parties de sulfate barytique (spath pesant) broyé fin avec une partie de charbon en poudre, et assez de colle de farine ou de mucilage de lin, pour qu'on puisse façonner la masse en cylindres qui, étant desséchés, sont enveloppés d'une couche de charbon et calcinés dans un fourneau à vent. La cuite terminée, on enlève les cylindres encore incandescents, et on les laisse refroidir dans un pot de fer à couvercle.

Le sulfure de baryum est blanc ou d'un gris blanchâtre. On ne l'a pas encore obtenu fondu aux degrés de chaleur auxquels on l'a exposé. Il ne s'agglomère que sous forme de grains demi-cristallins. Il a une saveur à la fois alcaline et hépatique, et s'oxyde très-difficilement à la chaleur rouge pour se changer en sulfate barytique. En calcinant, dans une analyse, du sulfate barytique ensemble avec le filtre, on remarque qu'il se produit toujours du sulfure de baryum par la réduction d'une partie du sulfate; et quelque longuement qu'on calcine ensuite la masse, elle n'en dégage pas moins du sulfide hydrique, lorsqu'on y verse de l'acide chlorhydrique.

Le sulfure de baryum s'unit à l'eau et s'y dissout; mais, d'après les expériences de *Rose*, il se forme en même temps, à froid aussi bien qu'à chaud, par suite de la décomposition de l'eau, plusieurs composés solubles dans l'eau, savoir, de l'hydrate barytique, du sulphydrate de baryum, un oxysulfure de baryum, enfin du sulfure de baryum libre en dissolution. Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le sulfure de baryum réduit par le charbon et encore mêlé de charbon, et qu'on filtre la solution bouillante dans un flacon qu'on remplit complètement et qu'on ferme aussitôt, on obtient une dissolution d'un jaune clair; cette coloration est due à une portion de bisulfure de baryum, qui s'est formée aux dépens de l'air, et dont la production est difficile à éviter. Cette dissolution laisse, pendant les premières douze heures, déposer une masse d'abord écailleuse, puis granuleuse, sur laquelle nous reviendrons. La liqueur limpide est ensuite distillée dans une cornue, parce qu'elle ne supporte pas l'évaporation à l'air libre sans que ses éléments s'oxydent, jusqu'à ce qu'elle ait acquis un certain degré de concentration. Avec les vapeurs d'eau il passe un peu de sulfide hydrique, et par le refroidissement il se dépose dans le liquide restant des cristaux granuleux de sulfure de baryum hydraté, et l'eau-mère renferme du sulphydrate de baryum en dissolution. Il

est difficile d'obtenir le sulfure de baryum ainsi déposé exempt d'oxysulfure.

L'hydrate de sulfure de baryum est blanc, grenu, et jaunit à l'air, par suite de la formation d'hydrate barytique et de bisulfure de baryum. Sa solution aqueuse est incolore, mais elle jaunit, par la même raison, à l'air. L'hydrate de sulfure barytique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Sulfure de baryum...	61,04	1
Eau.....	39,96	6

Poids atomique, = 173,33; formule, = BaH° . Le sulfure de baryum donne, avec les sulfides, des sels en général peu solubles, excepté celui qu'il forme avec le sulfide hydrique.

Oxysulfure de baryum. Les cristaux squammeux et grenus déjà mentionnés, qui se déposent d'abord dans la solution aqueuse saturée à chaud de sulfure de baryum, sont formés de deux oxysulfures distincts, difficiles à séparer l'un de l'autre. On reconnaît facilement qu'ils sont composés de baryte et de sulfure de baryum, parce que, étant traités par une solution de chlorate potassique dans l'acide nitrique, le sulfure de baryum se convertit en sulfate barytique qui reste insoluble, et de la baryte se dissout dans l'acide; celle-ci est ensuite précipitée par l'acide sulfurique, de manière que les quantités de sulfate barytique ainsi obtenues puissent être comparées entre elles. La difficulté qu'on éprouve à séparer complètement les cristaux squammeux qui se forment les premiers des cristaux granuleux qui se forment ensuite, rend le résultat analytique un peu incertain à l'égard du nombre relatif des atomes de baryte et de sulfure de baryum contenus dans ces cristaux inégaux. Par approximation, *Rose* assigne aux cristaux squammeux, comme probable, la formule : $4\text{BaH}^{\circ} + 3\text{B}^{\circ}\text{H}^6$, et aux cristaux granuleux : $\text{BaH}^{\circ} + \text{BaH}^{\circ}$.

On sait depuis longtemps, par l'expérience, qu'une solution aqueuse saturée de sulfure de baryum, laissée immobile pendant environ un ou deux mois dans un flacon fermé, forme un dépôt considérable d'assez gros cristaux incolores, qu'on a pris pour du sulfure de baryum hydraté. Ces cristaux ont été plus exactement examinés par *H. Rose*, qui a démontré qu'ils constituent un oxysulfure de baryum. Ce sont, suivant lui, des tables hexagonales do-

132 DEGRÉS DE SULFURATION PLUS ÉLEVÉS DU BARYUM.

décaédriques avec des arêtes fortement émoussées. Ces cristaux ont pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Sulfure de baryum...	43,60	3
Baryte.	13,14	1
Eau.....	43,26	28

De là la formule : $=\text{Ba}\overset{10}{\text{I}} + 3\text{Ba}\overset{6}{\text{I}}$.

Dissous dans l'eau bouillante, ces oxysulfures se décomposent; le sulfure de baryum se décompose de telle façon que la moitié de son radical s'oxyde aux dépens de l'eau pour former de la baryte, pendant que son soufre s'unit à l'hydrogène pour donner naissance à du sulfide hydrique, qui, avec l'autre moitié, produit du sulphydrate barytique. Celui-ci reste dissous pendant que l'hydrate barytique cristallise.

Le chlorure manganique offre un bon moyen de constater la richesse de ces solutions. Le sulfure de baryum précipite le sulfure de manganèse en rouge brique; le sulphydrate barytique occasionne le même précipité; mais, en outre, il détermine un dégagement de sulfide hydrique; et l'hydrate barytique précipite de l'hydrate blanc d'oxyde manganeux. On verse la solution de baryte goutte à goutte dans la solution de chlorure, où un œil exercé distingue facilement la partie prédominante.

Degrés de sulfuration plus élevés du baryum. Les divers degrés de sulfuration du baryum n'ont pas encore été examinés. En faisant bouillir le monosulfure de baryum avec une plus grande quantité de soufre, on voit que celui-ci se dissout, et on obtient du *pentasulfure de baryum*, analogue au pentasulfure de potassium. L'hydrate barytique, bouilli avec du soufre, produit le même composé; mais alors celui-ci contient en même temps de l'hyposulfite barytique en dissolution. Le pentasulfure de baryum se dissout facilement dans l'eau aussi bien que dans l'alcool. Il ne s'obtient pas cristallisé; mais, après l'évaporation dans le vide, il forme une masse saline d'un jaune opalin. Exposée à l'air, sa solution se trouble instantanément à la surface. Il se compose de 1 atome de baryum et de 5 atomes de soufre $=\overset{33}{\text{Ba}}$; il renferme 54 pour cent de soufre.

Le sulfate barytique réduit en une pâte épaisse avec du mucilage de gomme adragant, puis desséché et calciné au milieu de charbons, fournit le *phosphorus bononiensis*, qui, ayant été exposé à

la lumière solaire, et conservé dans un flacon hermétiquement bouché, a la propriété de luire quelque temps avec un éclat jaunâtre dans l'obscurité.

Phosphure de baryum. On l'obtient en faisant rougir de la baryte caustique anhydre dans un matras de verre à long col, et jetant ensuite du phosphore dessus. Il se forme du phosphate barytique et du phosphure de baryum; la masse entre en fusion, et se présente, après le refroidissement, avec une couleur brune et un éclat métallique. Une chaleur trop forte décompose le phosphure de baryum; du phosphore se volatilise, et il reste de la baryte. Le phosphure de baryum se décompose dans l'eau, et donne lieu à de l'hypophosphite barytique, avec dégagement de gaz phosphure hydrique.

Les combinaisons du baryum avec les autres métaux, à l'exception de celle avec le mercure, n'ont pas encore pu être produites. Aux méthodes indiquées pour la préparation du baryum on peut ajouter la suivante, décrite par *Boettger*: On agite un amalgame de sodium avec une solution parfaitement saturée de chlorure de baryum: il se dégage un peu d'hydrogène; mais la plus grande partie du sodium précipite le baryum et s'unit directement au chlore. Le volume du mercure augmente considérablement par le moyen du baryum, et il se remplit tellement de grains cristallins d'amalgame de baryum, qu'il semble être solidifié. L'amalgame est alors aussitôt enlevé, puis rapidement desséché sur du papier brouillard, et conservé sous de l'huile de pétrole. A l'air, il se recouvre d'une croûte très-blanche de carbonate barytique; dans l'eau pure il forme peu à peu, et avec dégagement d'hydrogène, de l'eau de baryte; dans une solution de sel ammoniac il produit un amalgame d'ammonium; traité sur un verre de montre par une solution de sulfate cuivrique, l'amalgame éprouve un mouvement de rotation: il se forme du sulfate barytique, qui est violemment projeté; et sa couleur varie, parce que le produit est alternativement mêlé d'oxyde cuivreux et d'oxyde cuivrique. Dans le même intervalle le liquide forme deux tournants en sens opposé. Dès que le mouvement se ralentit, l'amalgame se revêt d'une efflorescence sous forme de mosaïque, qui est produite par le précipité. Cette action réciproque peut durer un quart d'heure à une demi-heure.

6. *Strontium.*

Le strontium ressemble au métal précédent, et on l'obtient de la même manière. Il est plus pesant que l'eau et l'acide sulfurique. Son atome pèse 547,285, et est désigné par Sr. On lui connaît deux degrés d'oxydation, la *strontiane* et le *suroxyde*.

1° La *strontiane* tire son nom de *Strontion*, en Angleterre, où elle a été trouvée pour la première fois combinée avec l'acide carbonique, dans un minéral qui fut appelé *strontianite*, et que l'on confondit pendant longtemps avec le carbonate barytique natif ou withérite. *Crawford*, et surtout *Cruikshank*, furent les premiers qui soupçonnèrent, en 1790, que la *strontianite* renfermait une terre particulière. Ce soupçon fut converti en certitude, trois ans après, par *Klaproth* et *Hope*.

La *strontiane* est à la baryte ce qu'est la soude à la potasse. On ne la trouve pas en grande quantité dans la nature, où elle est toujours combinée, soit avec de l'acide sulfurique, soit avec de l'acide carbonique.

On l'obtient pure et caustique par le même procédé qu'on suit à l'égard de la baryte. Le carbonate strontianique natif est plus facile à décomposer que la withérite, par la calcination avec la poudre de charbon. La *strontiane* caustique et anhydre qui résulte de cette opération est infusible comme la baryte; chauffée à la flamme du chalumeau, elle répand un éclat si éblouissant, que l'œil peut à peine le supporter. Quand on l'arrose avec de l'eau, elle s'échauffe et se réduit en poudre blanche, qui, délayée de suite avec la quantité d'eau exactement nécessaire, durcit et se prend en une masse cristalline. C'est l'*hydrate strontianique* combiné avec de l'eau de cristallisation. Cet hydrate est soluble dans l'eau, et susceptible de cristalliser lorsqu'on le fait bouillir avec 5 à 6 parties d'eau, qu'on filtre la liqueur encore bouillante, et qu'on la laisse refroidir lentement dans un flacon de verre bien bouché; il cristallise en petites aiguilles, dont on obtient une nouvelle quantité, en évaporant l'eau-mère dans un appareil distillatoire. Ces cristaux sont de l'*hydrate strontianique* combiné avec de l'eau de cristallisation. Ils sont transparents, et ont la forme d'aiguilles ou de tables groupées les unes sur les autres, suivant que la dissolution était plus ou moins saturée, ou qu'elle s'est refroidie plus ou

moins lentement. Ils contiennent une grande quantité d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à l'air, pendant que la terre absorbe l'acide carbonique de l'atmosphère et tombe en poudre.

La strontiane est plus légère que la baryte; elle a aussi une saveur moins âcre et moins caustique, quoique plus forte que celle de la chaux. Elle n'est point non plus vénéneuse. A la température de $+ 15$ degrés, 1 partie d'hydrate cristallisé en exige 52 d'eau pour se dissoudre complètement. 1 partie d'hydrate cristallisé se dissout dans 2,4 d'eau bouillante. Chauffé dans un creuset de platine, l'hydrate abandonne son eau de cristallisation; mais il n'entre en fusion qu'à une très-haute température, sans perdre l'eau qui le constitue à l'état d'hydrate. Dans un creuset d'argile, il se fond avec la matière du creuset en un verre verdâtre.

La strontiane a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Strontium.....	84,55	1
Oxygène.....	15,45	1

Poids atomique, = 647,285; formule, = SrO ou $\dot{\text{S}}\text{r}$.

L'hydrate a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Strontiane.,.....	85,21	1
Eau.....	14,79	1

Poids atomique, = 759,76; formule, = $\dot{\text{S}}\text{rH}$.

L'hydrate cristallisé a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Strontiane.,.....	36,53	1
Eau.....	63,47	10

Poids atomique, = 1772,08; formule, = $\dot{\text{S}}\text{rH} + 9\dot{\text{H}}$. Exposé à l'air privé d'acide carbonique, il se réduit, à $+ 100^{\circ}$, en une poudre qui, d'après *Smith*, se compose de $\dot{\text{S}}\text{rH}^2$.

Les sels de strontiane ont la propriété de communiquer une belle couleur rouge à la flamme des corps en combustion: c'est ce qu'on observe, par exemple, quand on met un peu de chlorure strontianique sur la mèche d'une bougie allumée, ou qu'on fait brûler de l'alcool sur du coton, à la surface duquel on a répandu une certaine quantité de ce sel. Cette propriété sert à faire distinguer rapidement la strontiane de la baryte.

La meilleure manière de séparer ces deux terres l'une de l'autre consiste à faire usage de l'acide fluorhydrosilicique, qui précipite

les sels barytiques, mais forme avec la strontiane un sel très-soluble dans un léger excès d'acide.

2° *Suroxyde de strontium*. On n'a point encore examiné si l'on peut obtenir ce corps par la voie sèche. On se procure l'*hydrate de suroxyde de strontium*, sous la forme de paillettes brillantes, en mêlant de l'eau de strontiane avec du suroxyde hydrique. Les propriétés de ce suroxyde sont semblables à celles de l'hydrate de suroxyde barytique; mais on peut mieux le dessécher dans le vide, quoiqu'il y perde un peu de son oxygène. Le strontium y est combiné, suivant *Thenard*, avec deux fois autant d'oxygène que dans la strontiane. Représenté par $\dot{\text{S}}\text{r}$, il contient 1 atome de métal et 2 atomes d'oxygène.

Sulfures de strontium. On les obtient de la même manière que ceux de baryum. D'après les expériences de *H. Rose*, il se décompose, par l'eau, en strontiane et en sulphydrate strontianique; mais on ne s'est pas encore assuré s'il se produit en même temps un oxysulfure. Le monosulfure strontianique répand une lueur rougeâtre, lorsqu'on le porte dans l'obscurité après l'avoir exposé à la lumière du jour. Il a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Strontium.....	73,13	1
Soufre.....	26,87	1

Poids atomique, =748,450; formule, =SrS ou $\dot{\text{S}}\text{r}$.

Degrés de sulfuration plus élevés du strontium. Si l'on fait bouillir de l'hydrate strontianique avec du soufre et de l'eau, et qu'on laisse refroidir la liqueur avant qu'elle soit parfaitement saturée de soufre, il s'y forme, d'après *Gay-Lussac*, des cristaux prismatiques jaunes, qui sont un bisulfure de strontium. La dissolution jaune contient le degré de sulfuration le plus élevé qui ne cristallise pas.

Le strontium n'a été encore combiné avec d'autres métaux qu'avec le mercure. Avec du chlorure de strontium et un amalgame de sodium on obtient, par le même procédé, comme pour le baryum, un amalgame de strontium moins fluide que l'amalgame de sodium, et qui se décompose si facilement, qu'il faut l'enlever au bout de 3 minutes, et qu'après la dessiccation on ne peut pas le conserver sûrement sous l'huile de pétrole.

7. *Calcium.*

On obtient ce métal par le même procédé que le baryum. Il est blanc comme l'argent, s'enflamme aisément à l'air, et donne de la chaux pour produit. L'amalgame, exposé à l'air, s'y recouvre sur-le-champ d'une croûte noire de chaux et d'oxyde mercureux. Quand il est très-concentré, il est épais et peu coulant, comme l'amalgame de platine, et se recouvre à l'air d'une croûte noire si épaisse, que la masse en devient solide. Après avoir été débarrassé de la plus grande partie du mercure par la distillation, cet amalgame est solide et dur; il se couvre à l'air d'une croûte calcaire blanche.

L'atome du calcium, désigné par Ca, pèse 251,9. On connaît à ce métal deux degrés d'oxydation.

1° La *chaux*. Connue de toute antiquité, cette terre est une des substances les plus répandues dans la masse de notre planète. On ne la trouve jamais pure, mais toujours combinée avec des acides, par exemple, avec l'acide carbonique dans la craie, le marbre, le spath calcaire, la pierre à chaux, les coquilles des mollusques; avec l'acide sulfurique dans les différentes espèces de gypse; avec l'acide phosphorique dans les os des animaux, et avec l'acide silicique dans un grand nombre de minéraux.

Pour l'obtenir pure, il suffit de calciner du carbonate calcique entre des charbons, dans un fourneau à vent; l'acide carbonique se dégage, et la chaux reste pure et caustique. Quand on la destine à des usages chimiques, on prend les morceaux de marbre que les statuaires détachent de leurs blocs, des coquilles d'huîtres ou de colimaçons, et au besoin du calcaire primitif ou de la craie. La chaux des coquilles contient quelquefois du sulfure de calcium, provenant du soufre des matières animales.

Dans les arts, on désigne sous le nom de *chaux vive* une sorte de chaux caustique qu'on obtient en calcinant la pierre à chaux dans des fours construits pour cet usage. Cette chaux est impure. Elle a une couleur plus ou moins grise ou jaunâtre, et contient de l'alumine, de l'acide silicique, de l'oxyde ferrique; parfois aussi un peu de magnésie et d'oxyde manganique.

Quand on calcine du marbre, de la craie ou des coquilles au milieu de charbons ardents, les morceaux deviennent gris et bru-

nâtres à la surface, à cause de la cendre qui s'y attache, et qui se fond quelquefois avec la chaux. Il faut gratter cette couche extérieure, et casser chaque morceau en deux, parce qu'il arrive quelquefois que le centre est occupé par un noyau non encore décomposé de carbonate calcique, qu'on doit séparer de la portion calcinée. On conserve la chaux vive dans des vases bien clos, et surtout dans des flacons de verre bouchés. Lorsqu'on calcine des calcaires impurs à une trop haute température, la chaux se combine intimement avec les substances étrangères mêlées avec elle; ce qui lui fait perdre une partie de sa causticité et de sa propriété de se déliter avec l'eau. On l'appelle alors *chaux brûlée*.

Pour empêcher les morceaux de chaux de se couvrir d'une croûte d'impuretés, on a proposé de calciner le marbre ou le spath calcaire, soit dans un creuset couvert, soit dans une cornue de grès. Mais alors il faut une chaleur bien plus considérable pour dégager l'acide carbonique; et quand on tasse trop la chaux et qu'on la chauffe trop rapidement, elle entre en fusion au pourtour du creuset, sans abandonner son acide; après quoi elle résiste encore plus à l'action du feu. Si, au contraire, on dirige des vapeurs aqueuses sur la masse pendant qu'on la calcine dans la cornue, l'acide carbonique s'en dégage bien plus promptement, et l'on obtient la chaux presque aussi vite qu'à feu nu. Ce phénomène n'est pas produit seulement par l'eau en vapeur; il l'est aussi par l'air atmosphérique et par tout autre gaz, l'acide carbonique excepté. Il tient à ce que le gaz acide carbonique est bien plus facilement entraîné par un autre gaz que quand il est obligé de soulever la couche d'acide carbonique pur qui remplit l'appareil, et qui, par son inertie ou sa pression, s'oppose au dégagement du reste. Ce qui se passe ici ressemble à ce qui arrive pour l'eau, qui ne se vaporise plus dans un air saturé de gaz aqueux; tandis que sa vaporisation s'opère avec d'autant plus de rapidité que l'air se renouvelle plus souvent à sa surface. Je rappellerai à ce sujet que quoique toutes les espèces de gaz, à l'exception de celui qui doit se dégager, agissent absolument de la même manière que le gaz aqueux, ce dernier mérite cependant la préférence, tant parce qu'il est plus facile de se le procurer, que parce qu'il se condense sans laisser autre chose dans le gaz que l'air atmosphérique qui était contenu dans l'eau, introduite non bouillie dans l'appareil.

Quand on veut avoir, pour des expériences chimiques, une

chaux qui soit parfaitement exempte d'acide carbonique, on l'éteint avec un peu d'eau, et on la calcine de nouveau, dans un creuset de platine couvert, à un feu très-violent. De cette manière, on l'obtient aisément caustique, si bien qu'elle se dissout dans l'acide nitrique sans faire la moindre effervescence. Cependant, comme la chaux retirée des calcaires naturels n'est jamais parfaitement pure d'autres oxydes, tels que magnésie, oxyde ferrique, et même de traces d'oxyde manganique et d'alumine, on n'obtient pas, par ce moyen, une chaux caustique bien pure. On l'obtient en petit, pour des usages chimiques, en dissolvant le carbonate calcique dans l'acide nitrique pur jusqu'à saturation complète, et en mêlant la solution avec de l'eau de chaux limpide, ou avec un peu d'hydrate calcique, qui précipite les autres bases. La dissolution est ensuite filtrée, mêlée avec une goutte d'acide nitrique, et évaporée à siccité; enfin, le résidu est calciné dans un creuset, jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit expulsé.

On peut aussi dissoudre le carbonate calcique dans de l'acide nitrique pur, digérer la solution avec un peu d'hydrate calcique, filtrer le liquide à réaction alcaline, le précipiter par du carbonate ammonique, additionné d'un peu d'ammoniaque caustique, et laver le carbonate calcique ainsi précipité; cette dernière opération s'effectue le plus facilement en ce que, après avoir enlevé par le filtre les eaux-mères, on traite le carbonate dans un flacon avec une nouvelle quantité d'eau, que l'on décante après que la liqueur s'est éclaircie, pour en ajouter encore une nouvelle quantité, jusqu'à ce que l'eau limpide, étant évaporée sur un verre de montre, ne laisse plus aucun résidu. Après cela, on porte le carbonate calcique sur un filtre, on le dessèche, et on le calcine dans un creuset de platine, emboîté dans un creuset d'argile fermé par un couvercle; on l'expose ainsi pendant une bonne heure au rouge blanc dans un fourneau à vent: la chaux abandonne son acide carbonique, et se réduit en une masse compacte. En précipitant le chlorure de calcium de la manière indiquée, on n'obtient pas le carbonate calcique parfaitement exempt de ce sel; car les granules du précipité emprisonnent de petites portions d'eau-mère, qui ne peut pas être enlevée par le lavage.

La chaux pure est blanche; et quand elle est en morceaux, elle paraît légère, quoique son poids spécifique soit de 2,3. Elle est infusible. Sa saveur est âcre, caustique, alcaline. Quand on l'arrose

avec de l'eau, elle répand une odeur particulière, presque semblable à celle de la lessive. Elle a beaucoup d'affinité pour l'eau; quand on en verse sur de la chaux vive, elle s'échauffe, siffle comme ferait de l'eau jetée sur du sable chaud, et se réduit en une poudre blanche et volumineuse, qui est l'*hydrate calcique*. Même quand on broie la chaux avec de la neige, il se dégage de la chaleur. On donne à l'hydrate le nom de *chaux éteinte*, pour le distinguer de la *chaux vive*, terme par lequel on désigne dans la vie commune la chaux caustique et anhydre. Si l'on y verse une plus grande quantité d'eau qu'il n'en faut pour éteindre la chaux, celle-ci se prend, quand elle vient à se dessécher, en une masse solide et cohérente. — La chaux vive, exposée à l'air, se délite peu à peu, en attirant l'humidité et l'acide carbonique; mais elle est plus longtemps à se saturer de ce dernier que ne le sont la baryte et la strontiane. On l'appelle alors *chaux délitée*. La différence entre la chaux éteinte et la chaux délitée consiste en ce que la première est de l'hydrate calcique, et la seconde un mélange d'hydrate et de carbonate calciques, contenant d'autant plus de ce dernier qu'il est plus ancien.

L'hydrate calcique est soluble aussi dans l'eau, mais en beaucoup moins grande quantité que les deux terres précédentes. Une partie de chaux exige 450 à 520 parties d'eau pour se dissoudre parfaitement. On a peu examiné quelle différence sa solubilité présente dans l'eau froide et dans l'eau chaude; mais *Dalton* a fait voir que l'eau froide en dissout plus que la chaude. Suivant lui, il faudrait 1270 parties d'eau bouillante, et seulement 778 d'eau à +15 degrés, pour en dissoudre une de chaux anhydre. Voilà pourquoi l'eau de chaux préparée à froid se trouble quand on la fait bouillir.

La dissolution de l'hydrate calcique dans l'eau porte le nom d'*eau de chaux*. Elle se couvre à l'air d'une pellicule de carbonate calcique, qui finit par tomber au fond du vase, et qui est alors remplacée par une autre; phénomènes qui se succèdent jusqu'à ce que l'acide carbonique de l'air ait précipité toute la chaux contenue dans la dissolution, absolument comme il arrive aux eaux de baryte et de strontiane. Si l'on évapore de l'eau de chaux jusqu'à moitié dans une cornue, et qu'ensuite on la laisse refroidir lentement, la terre cristallise en petites aiguilles. *Gay-Lussac* a trouvé que quand on évapore l'eau de chaux sous le récipient de

la machine pneumatique, l'hydrate cristallise en prismes hexaèdres réguliers. On ignore s'il contient de l'eau de cristallisation.

La chaux a beaucoup d'affinité pour l'acide silicique, et le précipite de sa dissolution dans la potasse caustique. Son hydrate se combine même avec le sable quartzueux fin ou gros, quand on mêle celui-ci avec la chaux vive, et qu'on arrose ensuite le tout avec de l'eau. Le mélange se convertit en une masse dure et pierreuse qu'on appelle *mortier*.

L'eau de chaux dissout divers oxydes métalliques, principalement ceux de plomb et de mercure.

Un caractère qui distingue la chaux des autres terres, c'est qu'elle produit avec l'acide chlorhydrique un sel très-déliquescent (chlorure calcique), et avec l'acide sulfurique un sel volumineux, très-peu soluble dans l'eau (gypse).

La chaux sert à une multitude d'usages dans la vie commune, dans les arts et les manufactures. Les plus fréquentes applications qu'on en fasse sont pour la fabrication des mortiers et l'amendement des terres. Dans ce dernier cas, cependant, ce n'est pas comme aliment pour les plantes qu'elle agit, mais seulement en accélérant la décomposition des résidus organiques que la terre contient, et en les rendant par là plus propres à entretenir la vie végétale.

Composition de la chaux :

	Centièmes.	Atomes.
Calcium.	71,583	1
Oxygène.....	28,417	1

Poids atomique, = 351,9; formule, =CaO ou $\dot{\text{C}}\text{a}$.

L'hydrate calcique a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Chaux.....	75,77	1
Eau.....	24,23	1

Poids atomique, =464,38; formule, = $\dot{\text{C}}\text{aH}$.

Sous le rapport des affinités, presque toujours elle le cède à la baryte, à la strontiane, à la soude et à la potasse; mais constamment elle l'emporte sur l'ammoniaque et la magnésie.

2° *Suroxyde de calcium*. On ignore s'il est possible de l'obtenir par la voie sèche. On se procure l'*hydrate de suroxyde de calcium* en versant goutte à goutte de l'eau de chaux dans une dissolution de suroxyde hydrique; on voit, au bout de quelques instants, se précipiter de petites paillettes brillantes. Si l'on verse beaucoup

d'eau de chaux à la fois, il se précipite sous forme d'une poudre blanche. Cet hydrate se décompose de lui-même quand on le laisse sous l'eau, et sa décomposition est accélérée par la chaleur. Il se décompose aussi en grande partie quand on le fait sécher dans le vide. Suivant *Thenard*, le calcium s'y trouve combiné avec deux fois autant d'oxygène que dans la chaux. Représenté par Ca , il contient 1 atome de calcium et 2 atomes d'oxygène.

Sulfures de calcium. On se les procure de la même manière que ceux de baryum. Par la voie sèche, on n'obtient que le *monosulfure calcique*. C'est un corps blanc, tirant sur le rougeâtre, qui est très-peu soluble dans l'eau, et qui ne subit aucune altération de la part de ce liquide, même quand on l'y conserve pendant fort longtemps. Sa dissolution aqueuse est incolore; elle a une saveur hépatique et en même temps alcaline. Lorsqu'on l'évapore dans le vide, le sulfure calcique reste attaché aux parois du vase sous la forme de cristaux blancs. D'après les expériences de *H. Rose*, le sulfure de calcium est décomposé par l'eau de la même manière que le sulfure de baryum; la solution contient du *sulfhydrate calcique* avec très-peu de sulfure de calcium et de chaux, pendant que la plus grande partie de la chaux nouvellement formée reste mêlée avec le sulfure de calcium non attaqué. Cependant, on ne voit aucun indice d'un hydrate calcique ainsi formé, lorsqu'on prépare le sulfure de calcium en calcinant la chaux caustique dans un courant de gaz sulfure hydrique. Si la chaux a été préparée par la calcination du marbre, le sulfure de calcium garde la forme granuleuse du marbre, et il peut être conservé pendant des mois entiers sous l'eau dans un flacon fermé, sans qu'on y constate la formation d'un hydrate calcique. Il est possible que la présence du charbon, employé pour réduire le sulfate calcique à l'état de sulfure de calcium, exerce une influence catalytique sur la décomposition de l'eau; cette influence n'existe pas dans l'absence du charbon.

La dissolution du *sulfhydrate calcique*, évaporée dans le vide au-dessus de la potasse caustique, laisse du sulfure de calcium blanc, cristallin, probablement hydraté, pendant qu'il se dégage du sulfure hydrique.

Le *monosulfure de calcium* luit dans l'obscurité comme celui de baryum; c'est pourquoi on l'appelait autrefois *phosphore de Canton*. Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Calcium.	55,6	1
Soufre.	44,4	1

Poids atomique, = 453,06; formule, CaS ou $\overset{\overset{\text{Ca}}{\text{Ca}}}{\text{Ca}}$.

Bisulfure de calcium. Si l'on fait bouillir de l'hydrate calcique avec du soufre et de l'eau, et qu'on laisse refroidir lentement la liqueur avant qu'elle soit parfaitement saturée de soufre, il s'en sépare des cristaux jaune rougeâtre aciculaires, des prismes à 4 ou à 6 pans, qui, desséchés dans le vide, se conservent intacts à l'air. Ils ont une saveur fortement alcaline et hépatique. Ils s'oxydent à l'état humide. Ces cristaux sont, d'après les expériences d'*Herschel*, le *bisulfure de calcium*, composé d'un atome de calcium et de 2 atomes de soufre $\overset{\overset{\text{Ca}}{\text{Ca}}}{\text{Ca}}$; et il contient 3 atomes ou 33,89 pour cent d'eau de cristallisation, $\overset{\overset{\text{Ca}}{\text{Ca}}}{\text{Ca}}\text{H}_2\text{O}$; on peut l'en débarrasser par une douce chaleur dans le vide, après quoi le bisulfure calcique reste sous la forme d'une poudre blanche. Les cristaux exigent 400 parties d'eau à + 16 degrés pour se dissoudre; mais ils se dissolvent dans une quantité moindre d'eau bouillante. On obtient, dit-on, plus de cristaux quand on laisse la liqueur se refroidir en contact avec l'excès de chaux et de soufre.

Quintisulfure de calcium. Lorsqu'on fait bouillir de la chaux caustique, ou mieux le sulfure calcique, avec de l'eau et du soufre, il dissout du soufre jusqu'à ce que le calcium soit combiné avec cinq fois autant de soufre qu'il y en a dans son premier degré de sulfuration. Il se forme du *quintisulfure de calcium*. Quand on se sert de chaux caustique, la dissolution contient en outre une certaine quantité de bisulfure de calcium, avec de l'hyposulfite calcique. On emploie cette liqueur, dans les blanchisseries, pour lessiver, parce qu'elle est à meilleur marché que la lessive de potasse. Ce sulfure de calcium est soluble dans l'alcool. On ne peut l'obtenir cristallisé; dans le vide, il se dessèche en une masse d'un beau jaune. A la distillation sèche, il s'en dégage du soufre, et il reste du sulfure calcique simple.

Le quintisulfure de calcium a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Calcium.	20,03	1
Soufre.	79,97	5

Poids atomique, = 1257,73; formule, = CaS⁵ ou $\overset{\overset{\text{Ca}}{\text{Ca}}}{\text{Ca}}$.

Oxysulfure de calcium. On l'obtient, d'après les expériences de

H. Rose, en faisant bouillir avec beaucoup d'eau le sulfure de calcium produit par la réduction du sulfate calcique au moyen de la poudre de charbon, en filtrant la solution encore bouillante et en distillant la dissolution limpide dans une cornue, jusqu'à ce que la plus grande partie soit passée à la distillation. Les vapeurs d'eau entraînent beaucoup de sulfide hydrique, et la liqueur laisse, par le refroidissement, déposer du sulfate calcique; on décante le liquide surnageant, et on le concentre encore davantage dans une cornue, jusqu'à ce qu'il n'en reste qu'une petite quantité où il se dépose, par le refroidissement, des aiguilles d'un jaune d'or, composées, d'après l'analyse de *H. Rose*, de 1 atome de quintisulfure, de 5 atomes de chaux, et de 20 atomes ou 42,51 pour cent d'eau; d'où la formule: $\equiv \text{CaS}^5 + 5\text{Ca} + 20\text{H}$.

Phosphure de calcium. Si l'on jette de petits morceaux de phosphore sur de la chaux, chauffée au moyen de la lampe à esprit-de-vin, dans un matras à long col, on obtient un mélange de phosphate calcique et de phosphure de calcium. La terre se gonfle et prend une teinte brune, analogue à celle du chocolat. On ajoute un excès de phosphore, que l'on distille ensuite à une douce chaleur. Quand la chaleur est trop élevée, les affinités changent: le phosphore se volatilise, et il ne reste que de la chaux. — Le phosphure de calcium décompose l'eau avec beaucoup de facilité, dégage du gaz phosphure trihydrique, et produit de l'hypophosphite calcique. Il ne faut point y toucher avec les mains mouillées, parce qu'alors il s'enflamme facilement et brûle. Si l'on y verse de l'acide chlorhydrique, il donne une grande quantité de phosphure trihydrique spontanément inflammable; et c'est même là le procédé le plus facile pour se procurer abondamment ce gaz.

Carbure de calcium. Suivant *Hare*, on obtient un carbure de calcium en carbonisant, à un feu violent, de l'acétate calcique ou un mélange de chaux et de sucre dans un vase couvert, et en chauffant la masse noire ainsi formée entre deux pointes de charbon, par lesquelles se décharge une forte pile électrique de *Grove* dans un gaz exempt d'oxygène. Le carbure de calcium se présente sous forme d'une matière grise qui, sous le brunissoir, se réduit en écailles d'un éclat métallique. Il ne cède pas de chaux à l'acide chlorhydrique et à l'acide sulfurique étendu; mais il est lentement dissous par l'eau régale, et la dissolution renferme de la chaux. Un mélange de poids égaux de chaux et cyanide mercurique, chauffé

et traité de la même manière, donna une matière grise métallique contenant moins de carbone, et qui s'oxydait à l'air et développait dans l'eau un gaz odorant.

Le calcium constitue souvent, en très-petites quantités, un élément du fer cru. Du reste, on ne lui reconnaît pas de combinaison avec d'autres métaux, si ce n'est avec le mercure. Il ne forme pas, comme les métaux précédents, d'amalgame par la voie humide.

8. *Magnésium.*

H. Davy est le premier qui ait obtenu le magnésium en combinaison avec le mercure, mais il n'a pas réussi à le débarrasser de ce métal. Plus tard *Bussy* l'a obtenu à l'état de pureté, en essayant de le réduire d'après la méthode dont *Wöhler* s'était servi pour revivifier les radicaux de quelques-unes des terres suivantes, c'est-à-dire en traitant le chlorure anhydre par le potassium. D'après *Liebig*, la meilleure manière de s'y prendre pour opérer cette réduction consiste à se procurer du chlorure magnésique anhydre en mêlant parties égales de sel ammoniac et d'une dissolution de magnésie dans l'acide chlorhydrique, évaporant le mélange jusqu'à siccité, et introduisant le résidu sec par petites portions dans un creuset de platine incandescent, où l'on continue à l'échauffer jusqu'à ce que tout le sel ammoniac soit volatilisé et que la masse coule tranquillement. Cette masse, qui est le chlorure magnésique anhydre, devient incolore, translucide et feuilletée par le refroidissement. — Au fond d'un tube de verre de 3 à 4 lignes de diamètre et scellé par un bout, on introduit 10 à 20 globules de potassium de la grosseur d'un pois, et par-dessus des morceaux de chlorure magnésique. On chauffe ceux-ci sur des charbons incandescents jusqu'à ce qu'ils commencent à entrer en fusion, et, au même moment, on incline le tube, de manière que le potassium fondu coule à travers le chlorure magnésique. Par ce moyen, le magnésium se réduit avec une forte déflagration. Après le refroidissement, on traite la masse par l'eau qui dissout le chlorure potassique formé, tandis que le magnésium réduit se sépare sous la forme de globules fondus plus ou moins gros.

On obtient aussi ce métal, combiné au mercure, par l'action de l'électricité. Il faut, pour y parvenir, préparer un mélange d'un sel magnésique avec de l'hydrate magnésique, parce que celui-ci

est, par lui-même, presque entièrement insoluble dans l'eau avec laquelle on le délaye. Il est beaucoup plus difficile de séparer le mercure du magnésium que des métaux précédents, parce qu'il commence à réduire le verre avant que tout le mercure soit volatilisé.

Le magnésium est d'un blanc d'argent, et il a beaucoup d'éclat. On peut le limer et l'étendre sous le marteau. Il n'est altéré ni par l'air, ni par l'eau, tant froide que chaude. Recouverts de chlorure potassique comme flux et chauffés dans un creuset, les différents globules se réunissent, par la fusion, à une température qui ne paraît pas dépasser le point de fusion de l'argent. Les acides, voire les acides faibles, dissolvent le magnésium avec dégagement de gaz hydrogène. A une température capable de ramollir le verre vert, il s'enflamme et brûle avec un grand éclat, en produisant de la magnésie. Lorsque cette combustion a lieu sur du verre, il se forme immédiatement, à l'endroit occupé par le métal, une tache noire brune, due, à ce qu'il paraît, à du silicium réduit. Il ne se combine pas avec le soufre à la fusion, mais il s'enflamme dans le gaz chlore.

L'atome du magnésium (1), $\equiv \text{Mg}$, pèse 158,352. On ne lui connaît qu'un seul degré d'oxydation, savoir, la magnésie.

Magnésie. Au commencement du siècle dernier, on vendait à Rome, sous le nom de *magnésie blanche*, une poudre blanche qui avait, disait-on, la propriété de guérir toutes les maladies. Dix ans après, on trouva que cette poudre, qu'on croyait être de la chaux, se retirait du sel d'Epsom; et *Black* prouva, en 1755, qu'elle constituait une espèce particulière de terre. On lui donna tantôt le nom de *magnésie*, et tantôt celui de *terre amère*, ou celui de *terre talqueuse*.

La magnésie est moins répandue que la chaux dans la nature; cependant on l'y rencontre dans les trois règnes.

On la retire du sulfate magnésique, que l'on désigne communément sous le nom de *sel d'Epsom*, et qui est extrait en grande quantité de quelques sources de l'Angleterre et de l'Allemagne. A cet effet, on dissout une partie de ce sel dans six d'eau bouillante,

(1) Le magnésium a reçu différents noms de divers chimistes. *Humphry Davy* l'appelle *magnium*, pour éviter de le confondre avec le manganèse (*manganesium*), qu'on appelle aussi *manganium* dans la nomenclature chimique ancienne. Quelques chimistes allemands ont même voulu le nommer *talcium*.

et, après avoir filtré la liqueur encore chaude, on la mêle avec une dissolution également bouillante d'une partie de carbonate potassique pur et exempt de silice, dans quatre d'eau pure. De là résulte un précipité, que l'on recueille et que l'on fait sécher après l'avoir bien lavé. Ce précipité est composé de carbonate magnésique, et de sulfate potassique resté en dissolution. La précipitation doit se faire à la chaleur de l'ébullition, parce qu'autrement l'acide carbonique de la potasse, qui est en proportion trop forte pour la magnésie, en tiendrait une grande partie en dissolution. Le précipité que l'on obtient est chauffé jusqu'au rouge; son acide carbonique se dégage, et il reste de la magnésie pure et caustique. Celle-ci est entièrement infusible par elle-même, même au foyer d'un miroir ardent, et elle diminue la fusibilité des autres terres. Si on la réduit en pâte avec de l'eau, qu'on fasse une boule de cette pâte, qu'on la calcine longtemps avec force et qu'ensuite on s'en serve pour tracer, dans l'obscurité, des raies sur une plaque de fer chaude, on s'aperçoit qu'elle est devenue lumineuse.

La magnésie caustique ne s'échauffe point avec l'eau, mais forme avec elle une combinaison solide. Elle est, comme la chaux, plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante. Suivant *Fife*, 36000 parties d'eau bouillante sont nécessaires pour en dissoudre une de magnésie caustique, tandis qu'elle se dissout dans 5142 parties d'eau à + 15 degrés. Sa réaction alcaline est faible, mais bien prononcée. Son poids spécifique s'élève à 2,3. La nature nous offre l'*hydrate magnésique* cristallisé en paillettes blanches et brillantes : on l'a trouvé, dans l'Amérique septentrionale, près de Hoboken, et en Europe aux îles Orkney, partout dans la serpentine. Il n'attire point l'acide carbonique de l'air, ce qui arrive toutefois à l'hydrate artificiel, parce qu'il est pulvérulent.

La magnésie forme, avec les acides, des sels d'une saveur très-amère et répugnante; ce qui lui a valu, en allemand, le nom de *terre amère*. Elle se distingue principalement des autres terres par la propriété qu'elle a de produire avec l'acide sulfurique un sel neutre, très-soluble et amer, tandis que les autres terres alcalines donnent des sulfates qui sont peu solubles, et que les terres proprement dites en forment qui sont douceâtres ou styptiques. Elle a encore pour caractère que, quand on la mêle avec une dissolution de nitrate cobaltique, et qu'on la fait sécher, puis fortement rougir, par

exemple, au chalumeau, elle devient rosée après le refroidissement.

La magnésie a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Magnésium.....	61,29	1
Oxygène.....	38,71	1

Poids atomique, = 258,352 ; formule, = $\dot{M}g$.

L'hydrate magnésique a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Magnésie.....	69,68	1
Eau.....	30,32	1

Poids atomique, = 370,83 ; formule, = $\dot{M}gH$. Cette terre rivalise, quant aux affinités, avec l'ammoniaque, qu'elle déplace quelquefois ; tandis que, dans d'autres circonstances, c'est elle qui est précipitée en partie par l'alcali. En outre, l'ammoniaque et la magnésie forment des sels doubles avec la plupart des acides.

On fait un grand usage de la magnésie en médecine.

Sulfure de magnésium. Il est très-peu connu. On ne l'obtient point en faisant fondre du soufre avec de la magnésie ; car le soufre s'échappe à la chaleur nécessaire pour sa volatilisation, et la magnésie reste intacte. Si l'on fait bouillir de la magnésie caustique avec de l'eau et du soufre, il se dissout peu à peu du sulfure magnésique ; mais la dissolution n'a lieu que difficilement et en petite quantité. En mêlant une dissolution de sulfate magnésique avec des dissolutions d'autres sulfures métalliques, par exemple, de sulfure de baryum, on obtient des dissolutions de sulfure magnésique, parce que le baryum se combine avec l'oxygène et l'acide sulfurique de la magnésie, et produit ainsi un composé qui se précipite. La meilleure manière de se procurer le sulfure de magnésium, par la voie humide, consiste à délayer l'hydrate magnésique dans de l'eau, et à y faire passer un courant de gaz sulfure hydrique, jusqu'à ce qu'une quantité considérable de l'hydrate ait disparu. On filtre la dissolution, et on la fait bouillir dans une cornue ; le sulfure hydrique non décomposé se dégage, et il se précipite une masse blanche, mucilagineuse, qui est le sulfure magnésique. On l'obtient également en précipitant une dissolution bouillante de sulfate magnésique par le sulfhydrate potassique. Dans cet état, il contient une quantité d'eau d'hydratation qui n'a pas encore été déterminée. Les acides le dissolvent

sur-le-champ, et avec développement de gaz sulfide hydrique.

Le sulfure de magnésium se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Magnésium.....	44,05	1
Soufre.....	55,95	1

Poids atomique, =359,517 ; formule, =MgS ou Mg.

On n'a pas encore examiné les propriétés du sulfure de magnésium jaune, qu'on obtient en dissolution lorsqu'on précipite le quintisulfure de baryum par le sulfate magnésique.

On n'a pas étudié les combinaisons du magnésium avec les métaux. Le magnésium existe très-fréquemment dans la fonte. En dissolvant celle-ci dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique étendu, la plus grande partie du magnésium se trouve dans le résidu charbonneux ; les acides ne l'enlèvent qu'après que ce résidu charbonneux a été fortement calciné à l'air libre. Il paraît donc que le fer contient du carbure de magnésium qui n'est pas détruit par les acides, mais qui peut être oxydé par la calcination à l'air libre. Suivant *Klauer*, on peut obtenir un amalgame de magnésium en ajoutant à une solution concentrée de sulfate magnésique une certaine quantité d'un même sel en poudre, de manière à former une masse pâteuse, et en agitant celle-ci avec un amalgame de sodium jusqu'à ce que le sodium se soit dissous ; l'amalgame ainsi obtenu, distillé dans de l'hydrogène, donne du magnésium pour résidu. D'après *Böttger*, on n'obtient pas de pareil amalgame en agitant une solution concentrée de chlorure magnésique avec un amalgame de sodium.

9. Aluminium.

Le nom de ce métal vient d'*alumen*, dénomination latine de l'alun, sel double composé d'alumine, de potasse et d'acide sulfurique.

Après un grand nombre d'essais infructueux, ou couronnés seulement d'un succès fort incomplet, qui avaient été tentés par *Davy*, moi et *OErsted*, *Wöhler* est enfin parvenu à isoler l'aluminium. *OErsted* avait découvert qu'en mêlant exactement de l'alumine avec du charbon en poudre, et faisant passer du gaz chlore sur le mélange rougi dans un tube de porcelaine, on obtient du chlorure aluminique anhydre, corps jusqu'alors inconnu. Ce fut

en mêlant ce chlorure avec du potassium, et faisant chauffer le tout ensemble, que *Wöhler* réduisit l'aluminium. On ne peut pas faire l'expérience dans un vase de verre, parce qu'au moment de la réduction, le mélange s'échauffe si subitement, que le verre éclate. Le mieux est de se servir d'un petit creuset de porcelaine ou d'un creuset de platine, dont le couvercle doit être fixé par le moyen d'un fil de fer. On place au fond du creuset quelques morceaux de potassium pur et exempt de carbone, qu'on a bien soin de débarrasser de toute huile de pétrole; et on les couvre avec un volume à peu près égal de morceaux de chlorure aluminique. Cela fait, on assujettit et on fixe le couvercle; on chauffe ensuite le creuset sur une lampe à esprit-de-vin, d'abord doucement, afin, s'il est en porcelaine, qu'il ne casse pas par l'effet du dégagement de chaleur qui a lieu dans l'intérieur, puis davantage, jusqu'à ce que le dégagement de calorique soit terminé; ce que l'on reconnaît à ce que le creuset rougit tout à coup, et longtemps avant le rouge produit par la chaleur du dehors. Les quantités des deux substances destinées à se décomposer doivent être réglées de telle manière, qu'il n'y ait ni assez de potassium pour que la masse réduite devienne alcaline, ni assez de chlorure aluminique pour qu'on en voie se volatiliser au moment de la réduction. — La masse contenue dans le creuset est fondue, et d'un gris noirâtre. On laisse entièrement refroidir le creuset, puis on le plonge dans une grande quantité d'eau : la masse saline se dissout au milieu d'un léger dégagement de gaz hydrogène fétide, et il s'en sépare une poudre grise qui, examinée au soleil, paraît uniquement composée de petites paillettes métalliques. Après qu'elle s'est déposée, on décante le liquide, on la met sur un filtre, on la lave avec de l'eau froide, et on la fait sécher. C'est l'aluminium.

Dans cet état, l'aluminium forme une poudre grise, qui ressemble beaucoup à celle du platine. Après la dessiccation, on y remarque souvent des paillettes métalliques plus ou moins grandes, formant de petites masses spongieuses de la blancheur mate de l'étain. La poudre elle-même prend, sous le brunissoir, un éclat d'étain très-pur. On peut aussi la réduire, par la compression dans un mortier d'agate, en parcelles plus grandes, et douées de l'éclat métallique. Dans cet état, le métal est si peu conducteur de l'électricité, qu'employé comme élément intermédiaire dans un couple hydroélectrique, il interrompt toute action. Cependant, il

peut être sans doute meilleur conducteur, quand ses parties forment un tout cohérent. — Il n'est pas fusible à la chaleur qui fait entrer la fonte en fusion.

Chauffé jusqu'au rouge à l'air libre, il brûle avec beaucoup de vivacité, et se convertit en alumine blanche. Lorsqu'on laisse tomber le métal en poudre sur la flamme d'une bougie, chaque parcelle métallique jette des étincelles aussi brillantes que le fer en combustion. Il brûle dans le gaz oxygène avec une flamme si éclatante, que l'œil peut à peine la supporter, et avec une chaleur capable de fondre l'alumine qui se produit; celle-ci devient par là assez dure pour pouvoir, non-seulement rayer, mais même couper le verre. Cependant l'aluminium ne s'allume, même dans le gaz oxygène, que quand il a été chauffé jusqu'au rouge.

L'aluminium ne s'oxyde point dans l'eau à la température ordinaire, et l'on peut en évaporer l'eau à une douce chaleur, sans que les parcelles perdent leur éclat. Mais quand l'eau est chauffée presque jusqu'au degré de l'ébullition, l'aluminium commence à dégager faiblement du gaz hydrogène, ce qui continue même encore quelque temps après le refroidissement, et finit cependant alors par s'arrêter. L'oxydation marche fort lentement, même dans l'eau chaude; mais l'aluminium se dissout rapidement dans les acides étendus, avec dégagement de gaz hydrogène. Les acides sulfurique et nitrique concentrés n'agissent sur lui que quand ils sont échauffés. Les dissolutions alcalines, celle même d'ammoniaque, le dissolvent, en dégageant de l'hydrogène; et l'ammoniaque retient en dissolution l'alumine qui se produit dans ce cas, tandis qu'elle ne peut dissoudre que des traces de l'alumine déjà toute formée. Voilà pourquoi il est nécessaire, dans la préparation de l'aluminium, de ne pas employer un excès de potassium; car alors le potassium et l'aluminium se dissolvent ensemble, avec dégagement de gaz hydrogène. Il faut aussi, pour éviter, autant que possible, l'action de la potasse qui a pu se former pendant l'opération, dissoudre à la fois, dans une grande quantité d'eau, la masse qu'on a obtenue par la réduction.

L'atome d'aluminium pèse 171,166; cependant on ne connaît pas encore de combinaison dans laquelle il n'entre pas pour un atome double, que nous désignons par Al, et qui pèse 342,332.

Nous ne connaissons encore qu'un seul oxyde à ce métal, savoir :

L'*alumine*. Cette terre est une des substances les plus abondamment répandues sur le globe. On la trouve quelquefois naturellement cristallisée et à l'état de pureté. Alors on la nomme *corindon*. Quand elle est en même temps transparente, elle constitue les pierres gemmes désignées sous le nom de *rubis* et de *saphir*. Elle entre, avec la potasse et l'acide silicique, dans les minéraux qui ordinairement constituent le granit et le gneiss, c'est-à-dire, dans le feldspath et le mica, de même que dans un très-grand nombre d'autres minéraux.

Voici comment on la retire de l'alun. On fait dissoudre dans l'eau bouillante et cristalliser plusieurs fois de suite de l'alun ordinaire, pour le débarrasser d'une petite quantité d'oxyde ferrique, qui y adhère avec opiniâtreté. On reconnaît qu'il en est exempt, lorsqu'il se dissout sans résidu dans une solution de potasse caustique. S'il contient encore de l'oxyde ferrique, celui-ci se précipite sur-le-champ, ou au bout de quelques heures, sous la forme de flocons jaunes. Lorsque l'alun est purifié, on le dissout dans l'eau bouillante, et l'on verse dans la liqueur une dissolution de carbonate potassique, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité; alors on ajoute un léger excès de carbonate, et on fait digérer le tout à une douce chaleur, afin de décomposer un sous-sulfate aluminique que l'alcali avait d'abord précipité. On jette ensuite le précipité sur un filtre, on le lave avec soin, on le fait dissoudre dans de l'acide chlorhydrique, on filtre la liqueur si elle n'est pas claire, et on la précipite par l'ammoniaque caustique ou le carbonate ammonique. Cette dernière opération est nécessaire, parce que l'alumine, quand on la précipite avec un excès de carbonate potassique, se combine avec une portion assez considérable de ce sel, qui ne peut plus être enlevée par l'eau. Quand, au contraire, on précipite de suite la dissolution d'alun par l'ammoniaque, le précipité est un sous-sel, auquel l'ammoniaque ne peut point enlever tout l'acide sulfurique. Le précipité que donne la dissolution dans l'acide chlorhydrique est également un sous-sel, quand on n'ajoute point de l'ammoniaque en excès. Au reste, le précipité que l'on obtient est très-volumineux, et il faut le laver pendant longtemps pour le débarrasser des dernières portions du liquide au milieu duquel il s'est formé. Par la dessiccation, il se réduit à quelques centièmes du volume de la masse humide. C'est alors l'*hydrate aluminique*, qui, rougi au feu, donne de l'alumine

pure. 100 parties d'alun n'en fournissent que 10 $\frac{2}{3}$ d'alumine.

En France, on fabrique une espèce d'alun qui est composé d'acide sulfurique, d'ammoniaque et d'alumine. Il suffit de calciner ce sel dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne perde plus rien de son poids, pour obtenir de l'alumine pure.

L'alumine pure est blanche ; à l'état de poudre, elle est légère et nullement compacte. Elle n'a ni saveur, ni odeur, mais happe à la langue, et y cause un léger sentiment d'astringence. A la chaleur produite par le gaz oxygène dirigé sur la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, elle fond lentement, et donne un globule limpide et sans couleur. D'après *Gaudin*, l'alumine fondue est très-coulante, et ne peut pas, comme la silice fondue, être étirée en fils ; elle affecte, après le refroidissement, une forme cristalline. Les globules plus petits prennent alors des facettes et se changent en un petit cristal. Les globules plus gros prennent des rainures cristallines, et par là une cassure feuilletée. L'alumine fondue est si dure, qu'elle coupe le verre par ses arêtes aiguës. Traitée pendant sa fusion avec très-peu de chromate aluminique, elle donne une masse fondue d'un rouge plus ou moins foncé, suivant l'addition du sel chromique, et elle représente alors le rubis artificiel. Le poids spécifique des cristaux natifs d'alumine est de 3,9 à 3,97.

Elle est absolument insoluble dans l'eau, quoiqu'elle ait beaucoup d'affinité pour ce liquide, et que, même à l'état sec, elle en contienne une grande quantité, dont on ne peut la dépouiller qu'en la faisant rougir. L'alumine rougie et anhydre condense l'humidité de l'air à un bien plus haut degré que les autres terres ; de manière que, par un temps humide, son poids augmente de 15 pour cent. Cette propriété d'absorber facilement l'eau, et de la retenir longtemps, est la source de l'influence salutaire qu'elle exerce sur les terres cultivées, qui, par son moyen, résistent mieux à la sécheresse de l'air, et conservent l'eau nécessaire à l'entretien de la végétation.

L'hydrate aluminique, tel qu'on l'obtient en précipitant le chlorure aluminique par l'ammoniaque, est blanc à l'état humide ; mais, en se desséchant, il devient translucide, et ensuite quelquefois jaunâtre ; ce qui tient cependant à des matières organiques qui s'y trouvent mêlées, et pour lesquelles l'alumine a beaucoup d'affinité. Dans ce cas, il noircit aussi à la première impression de la chaleur, lorsqu'on le calcine. Cette affinité de l'hydrate aluminique est si

grande, que quand on le met en digestion avec des dissolutions de couleurs végétales, il se combine avec les couleurs, et les précipite même entièrement de la liqueur, si l'hydrate est assez abondant. C'est là-dessus que se fonde la préparation des laques, dont je parlerai en traitant de la chimie végétale. L'hydrate aluminique, surtout tant qu'il est humide, se dissout aisément dans les acides. Après la dessiccation, on éprouve un peu plus de difficulté à le dissoudre. On le rencontre, mais rarement, dans le règne minéral. Il a été trouvé dans l'Amérique septentrionale, formant un corps blanc, demi-transparent, non cristallisé, semblable à une stalactite, et que les minéralogistes désignent sous le nom de *gibbsite*. On en trouve, dans la Sibérie, un autre que l'on appelle *diaspore*. Les hydrates aluminiques, tant factices que naturels, ont, quand ils ne sont pas tout à fait pulvérulents, la propriété d'éclater en une multitude de parcelles, lorsqu'on les fait chauffer; cette propriété est même tellement prononcée dans le *diaspore*, qu'il se réduit complètement en poussière, ce qui lui a valu son nom.

L'hydrate aluminique peut être obtenu cristallisé par voie artificielle. A cet effet, suivant les expériences de *de Bonsdorff*, on dissout de l'hydrate aluminique humide, jusqu'à saturation complète, dans une solution tiède d'hydrate potassique, de manière qu'en agitant la liqueur avec l'hydrate, on voie qu'elle ne peut plus rien dissoudre; ensuite on filtre immédiatement la solution dans un flacon qu'on bouche hermétiquement. Au bout de quelques jours, des cristaux d'hydrate aluminique commencent à se déposer sur la paroi intérieure du verre, ce qui dure 2 à 3 semaines; pendant ce temps, les cristaux se réunissent en une croûte. Après que l'eau-mère en a été déversée, le flacon est lavé plusieurs fois avec de l'eau; on en laisse dégoutter celle-ci et on le ferme. L'hydrate se dissout alors et se détache du verre. Les cristaux sont trop petits pour que leur forme puisse être exactement déterminée; cependant, on voit qu'ils sont terminés en pyramides. En exposant la solution décantée à l'air libre, on obtient encore plus d'hydrate, parce que l'alcali attire lentement l'acide carbonique. Mais cet hydrate se dépose alors, non plus en cristaux, mais en masses arrondies, semblables à l'hydrate naturel, connu sous le nom de *gibbsite*. L'alumine de l'hydrate se trouve dans le même état que dans l'alumine calcinée; elle est insoluble dans les acides étendus, et exige le même traitement que l'alumine calcinée pour devenir

soluble dans les acides. C'est ce qui arrive aussi pour la gibbsite et le diaspre. Au moyen de l'acide chlorhydrique, on en peut retirer des mélanges étrangers, par exemple, de l'hydrate d'oxyde ferrique, sans que l'hydrate aluminique soit attaqué par l'acide. Ceci paraît démontrer que l'alumine, après sa calcination et dans ces hydrates, se trouve dans un autre état isomérique que dans l'hydrate obtenu en précipitant une solution dans les acides. L'alumine paraît aussi conserver cette différence isomérique dans les sels; ainsi, l'analcine se dissout avec la plus grande facilité dans les acides, pendant que le leucite y résiste complètement, bien que l'un et l'autre renferment des silicates aluminique et alcalin au même degré de saturation.

Quand l'alumine a perdu, par la calcination, l'eau qu'elle contenait, il est fort difficile de la dissoudre dans les acides. Ceux qui sont étendus d'eau ne l'attaquent plus. Mais lorsqu'on la laisse digérer longtemps, par exemple, dans de l'acide chlorhydrique concentré, ou quand on la chauffe avec de l'acide sulfurique étendu d'un poids d'eau égal au sien, elle se dissout, donnant, dans le premier cas, un liquide jaunâtre, qui est du chlorure aluminique, et, dans le second, une masse saline blanche, du sulfate aluminique, que l'on peut dissoudre ensuite dans l'eau. Les dissolutions neutres d'alumine ont une saveur styptique un peu douceâtre. Cette terre ne se combine point avec l'acide carbonique.

L'alumine est dissoute abondamment par la potasse et la soude caustiques, même par la baryte et la strontiane; mais l'ammoniaque caustique ne la dissout qu'en très-petite quantité. En général, elle a tant d'affinité pour les alcalis, les terres alcalines et quelques-uns des plus forts oxydes métalliques, qu'elle joue le rôle d'acide à leur égard.

Dans les analyses chimiques, on se sert de la potasse caustique pour dissoudre l'alumine, et la séparer des oxydes métalliques et des autres terres qui peuvent se trouver combinées avec elle. On la précipite ensuite de sa dissolution dans la potasse par les acides ou les sels ammoniques, dont l'acide sature l'alcali fixe, tandis que de l'ammoniaque se dégage et que l'alumine se précipite. Cependant, on doit observer à cet égard que, quand on veut arriver à des évaluations en poids, il faut, après que l'alumine s'est redissoute dans l'acide qu'on a ajouté, la précipiter par le carbonate ammonique, et non par l'ammoniaque caustique; parce qu'un

excès de cette dernière retiendrait un peu de la terre en dissolution. Avec les carbonates des alcalis fixes, elle forme des combinaisons insolubles dans l'eau, qui se dissolvent avec effervescence dans les acides, et qu'on peut chauffer au rouge obscur, sans que l'alumine se combine d'une manière plus intime avec l'alcali pur, et sans que l'acide carbonique soit mis en liberté.

L'alumine produit, avec la magnésie et l'oxyde zincique, des composés que l'on rencontre dans la nature, où ils constituent des pierres très-dures, regardées en partie comme précieuses, et que l'on désigne sous les noms de *rubis spinelle* et de *gahnite*. Elle joue le rôle d'un acide dans ces corps, dont la composition est telle, que l'alumine y contient trois fois autant d'oxygène que la magnésie ou l'oxyde zincique. On appelle ces combinaisons des *aluminates*. Il importe de remarquer que l'alumine, telle qu'elle se rencontre dans le règne minéral (dans ses combinaisons électronégatives), représente toujours la modification isomérique très-peu soluble, et qu'elle résiste, même à une température élevée, à l'action décomposante que les alcalis exercent sur les aluminates. La décomposition s'effectue, au contraire, sans difficulté, par la fusion avec le bisulfate potassique, qui dissout les aluminates déjà au rouge commençant : l'acide sulfurique fait passer l'alumine à son état isomérique soluble, où elle s'unit comme base à l'acide. L'aluminate magnésique qu'on produit par la voie humide, par exemple, en précipitant ces deux terres ensemble d'une dissolution, n'est décomposé qu'incomplètement par la potasse caustique, qui ne peut en extraire qu'une portion de l'alumine. L'hydrate aluminique qui contient un peu de magnésie a la propriété, même quand la quantité de magnésie ne s'élève qu'à un demi pour cent, de dégager de la chaleur lorsqu'on l'humecte avec de l'eau, après l'avoir fait rougir; de sorte que si l'on tient à la main un verre ou un creuset de platine, contenant le mélange préalablement rougi au feu, et qu'on l'humecte avec de l'eau, on sent que le vase s'échauffe. Cet effet n'est pourtant pas le résultat d'une combinaison chimique. Il paraît tenir au dégagement de calorique que l'humectation produit, phénomène dont la découverte est due à *Pouillet* (*voy.* tome I, page 404). Mais le cas dont il s'agit ici est un de ceux dans lesquels il se développe le plus de chaleur. Si l'on dissout l'alumine magnésifère rougie dans de l'acide chlorhydrique concentré, il reste une poudre blanche, qui résiste long-

temps à l'action de l'acide, et qui est l'aluminate magnésique.

Trois des propriétés de l'alumine servent à la faire reconnaître, savoir : 1° sa solubilité dans la potasse caustique; 2° la propriété qu'elle a de donner, avec l'acide sulfurique et la potasse, de l'alun, que l'on fait cristalliser, et qu'on reconnaît à la forme de ses cristaux, ainsi qu'à sa saveur; 3° celle de produire, quand on l'humecte avec du nitrate cobaltique, et qu'on la fait ensuite chauffer fortement, une masse d'un beau bleu et non fondue. Cette épreuve est la plus facile et la plus sûre de toutes.

L'alumine et ses sels sont d'un grand usage dans la teinture, à cause de la propriété qu'a cette terre de se combiner avec les matières colorantes. Ses combinaisons avec l'acide silicique forment la base de la porcelaine, de la faïence, de la poterie, des briques, et, en un mot, de tous les ustensiles que l'on fabrique avec les différentes sortes d'argile.

L'alumine a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Aluminium.....	53,3	2
Oxygène.....	46,7	3

Poids atomique, = 642,332; formule, = Al^2O^3 ou $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}$.

L'hydrate artificiel, soit amorphe (obtenu par voie de précipitation), soit cristallisé, ainsi que l'hydrate naturel appelé *gibbsite*, ont pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Alumine.	65,56	1
Eau.	34,44	3

Poids atomique, = 979,97; formule, = $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\text{H}^3$. Mais l'hydrate naturel, nommé *diaspore*, se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Alumine.....	85,10	1
Eau.....	14,90	1

Poids atomique, = 754,81; formule, = $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\text{H}$.

Sulfure aluminique. On peut distiller du soufre sur de l'aluminium, sans qu'ils s'unissent ensemble. Mais si on laisse tomber du soufre sur de l'aluminium fortement rougi, de manière que celui-ci se trouve au milieu d'une atmosphère de soufre gazeux, la combinaison s'opère, et la masse devient incandescente. Le sulfure aluminique est une masse noire, affaissée, demi-métallique, qui prend sous le brunissoir un éclat métallique noir, semblable à

celui du fer. Exposé à l'air, il se convertit peu à peu en une poudre d'un blanc grisâtre, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Il produit sur la langue une sensation de chaleur accompagnée d'une saveur piquante de sulfide hydrique. Dans l'eau, il dégage brusquement du gaz sulfide hydrique et se convertit en alumine. Le sulfure aluminique est une très-faible sulfobase, dont les sels se décomposent très-facilement sous l'influence de l'eau, avec conversion de la base en alumine. Il contient 2 atomes d'aluminium et 3 atomes de soufre. Sa formule est Al_2S_3 ou Al_2S_3 .

Phosphure d'aluminium. On obtient cette combinaison en chauffant de l'aluminium dans des vapeurs de phosphore ou dans du gaz phosphure trihydrique. La combinaison est accompagnée d'un dégagement de lumière. Le phosphure aluminique est d'un gris noirâtre et pulvérulent. A l'air, il répand l'odeur du gaz phosphure trihydrique, et s'oxyde dans l'eau, au milieu d'un dégagement lent de ce même gaz.

Les combinaisons de l'aluminium avec les autres métaux n'ont pas encore été obtenues ni examinées. L'alumine existe quelquefois dans la fonte. A l'histoire du fer, j'indiquerai aussi sa présence dans l'acier d'Inde. Suivant *Klauer*, on obtient un amalgame d'aluminium en pratiquant une fossette dans un cristal d'alun, et en y plaçant un amalgame de sodium : celui-ci entre dans un mouvement de rotation qui peut durer pendant une demi-heure. Ce mouvement terminé, on a un amalgame d'aluminium doué d'une plus grande consistance que l'amalgame de sodium ; les acides en extraient l'aluminium avec dégagement d'hydrogène.

10. *Glucyum (beryllium).*

Le glucyum a été préparé aussi par *Wöhler*, d'après un procédé tout à fait analogue à celui qui avait procuré l'aluminium. On prend du chlore glucyque, préparé d'après la même méthode ; on le met dans un creuset de platine, couche par couche avec du potassium aplati ; on fixe le couvercle du creuset avec un fil de fer, et on chauffe le creuset lui-même à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin. La réduction s'opère d'une manière instantanée, et avec un si violent dégagement de chaleur, que le creuset devient rouge blanc. On le laisse refroidir complètement, et, après en avoir détaché le couvercle, on le jette dans un grand verre plein

d'eau. La masse fondue, composée de chlorure de potassium et de glucyum, a une couleur grise; elle se dissout dans l'eau, en dégageant du gaz hydrogène fétide, et déposant du glucyum sous la forme de poudre d'un gris foncé. On lave bien cette poudre avec de l'eau et on la dessèche. Dans cet état, le glucyum est une poudre d'un gris foncé, qui ressemble parfaitement à un métal précipité dans un grand état de division; le brunissoir lui fait prendre un brillant métallique foncé. Comme il ne s'agglomère pas par une violente chaleur qui accompagne sa réduction, on a sujet de présumer qu'il doit être très-difficile à fondre. Il ne s'oxyde point à l'air à la température ordinaire, non plus que dans l'eau bouillante. Quand on le chauffe à l'air jusqu'au rouge, il s'enflamme, brûle avec beaucoup d'éclat, et se convertit en glucyne. Pareillement il ne prend feu, dans le gaz oxygène, qu'à la chaleur rouge, mais répand alors un éclat extraordinaire en brûlant. La glucyne ainsi produite ne porte pas la moindre trace de fusion. Lorsqu'on emploie trop peu de potassium pour la réduction, on obtient du glucyum mêlé d'hydrate glucyque, qui brûle avec une flamme due à l'hydrogène de l'eau décomposée. Le glucyum se dissout dans les acides étendus, avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud, avec dégagement d'acide sulfureux, et l'acide nitrique avec dégagement de gaz oxyde nitrique. Une solution de potasse caustique le dissout aisément, avec production de gaz hydrogène; mais l'ammoniaque ne l'attaque point.

Pendant très-longtemps le poids atomique du glucyum a été calculé d'après la composition du sulfate, et trouvé = 331,16. Mais *Awdejew*, travaillant sous la direction de *H. Rose*, a montré que ce sulfate est un sel basique, et que l'acide sulfurique s'y trouve saturé par deux fois autant de glucyne que dans le sel neutre. Un mélange de glucyne et de charbon étant calciné dans un courant de gaz chlore sec, il se sublime du chlorure de glucyum, dans lequel le glucyum se trouve combiné avec deux fois plus de chlore que ne l'admettrait le poids atomique jusqu'alors indiqué. *Awdejew* a conclu de ses recherches que le chlorure de glucyum se compose de 1 atome de glucyum et de 1 équivalent de chlore; et d'après cela il trouve, par le calcul, le poids atomique du glucyum = 58,04. Ce poids atomique est, celui de l'hydrogène excepté, moins élevé que ceux de tous les autres corps élé-

mentaires. Il n'est guère probable qu'un métal basique, dont les composés ne se distinguent pas d'ailleurs par un poids spécifique faible, ait un poids atomique aussi peu élevé. On peut admettre avec plus de probabilité que le chlorure de glucyrum ainsi obtenu, de même que le chlorure aluminique préparé d'une manière analogue, se compose de 2 atomes de radical et de 3 équivalents de chlore; dans ce cas, le poids atomique simple sera 87,124, et le poids double, ou l'équivalent, 174,248. C'est donc le plus léger de tous. Le glucyrum est indifféremment représenté par le symbole G, initiale de *glucyne*, ou par Be, initiales de *berylle*, nom allemand de la glucyne. La lettre G a l'avantage de n'être affectée à aucun autre corps simple. L'équivalent est représenté par $\frac{G}{3}$ ou $\frac{Be}{3}$.

La *glucyne* a été découverte, en 1797, par *Vauquelin*, dans deux pierres précieuses, l'*émeraude* et le *béryl*. Depuis cette époque, on l'a trouvée aussi dans quelques autres minéraux. On l'extrait du béryl ou de l'émeraude ordinaire non transparente, qui n'est pas un minéral rare. De là vient le nom que les chimistes allemands donnent à cette terre (*Beryllerde*), et d'où l'on a tiré celui de *beryllium* pour le métal. Ce minéral contient $13\frac{2}{3}$ pour cent de glucyne. Elle est combinée avec de l'acide silicique et de l'alumine. On pulvérise bien le béryl dans un mortier de porphyre, puis on lave la poudre par suspension, pour en retirer les parties les plus fines, que l'on fait fondre ensuite dans un creuset de platine, avec 3 parties de carbonate potassique. La masse calcinée est dissoute dans l'acide chlorhydrique; on évapore la dissolution doucement jusqu'à siccité, et on dissout le résidu dans l'eau, qui laisse l'acide silicique. La liqueur, qui contient du chlorure aluminique et du chlorure glucyque, est précipitée par l'ammoniaque caustique. On lave bien le précipité, et, sans le sécher, on le fait digérer avec une dissolution de carbonate ammonique, qui dissout la glucyne sans attaquer l'alumine. Mais il faut employer pour cela une très-grande quantité du sel ammonique. On filtre la liqueur, et on chasse le carbonate par l'ébullition. Il se précipite une poudre blanche, qui est du carbonate glucyque. Ce sel, bien lavé, séché, puis calciné au rouge, donne la glucyne pure et exempte d'acide carbonique.

Berthier a proposé une méthode moins dispendieuse pour séparer la glucyne de l'alumine. On lave les terres précipitées par

l'ammoniaque, et on les dissout dans la potasse caustique, qui laisse l'oxyde ferrique contenu dans le mélange terreux. On sature la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, et on précipite les terres de la liqueur par l'ammoniaque caustique. On lave le précipité, et, après l'avoir délayé dans de l'eau, on y conduit du gaz acide sulfureux, jusqu'à ce qu'il se soit redissous complètement; après quoi on fait bouillir la dissolution tant qu'il se dégage encore du gaz acide sulfureux. Par ce moyen, il se précipite du sous-sulfite aluminique sous la forme d'une poudre lourde, qu'il est facile de séparer et de laver. La liqueur retient la glucyne, qu'on peut précipiter par l'ammoniaque. Cette méthode de dissocier les deux terres est plus rigoureuse que celle qui consiste à faire usage du carbonate ammonique, lequel dissout toujours une petite quantité d'alumine avec la glucyne.

La glucyne pure n'a ni odeur ni saveur. Elle est complètement insoluble dans l'eau, avec laquelle elle forme une pâte qui a bien quelque liant, mais qu'on ne peut pas mouler. Elle est infusible, et ne durcit pas au feu comme l'alumine. Son poids spécifique est de 2,967. Elle est soluble comme l'alumine, dans les alcalis fixes caustiques; mais l'ammoniaque ne la dissout pas. Une dissolution de glucyne, étant bouillie quelque temps avec de la potasse caustique étendue, laisse précipiter la glucyne; cette précipitation est complète, si l'ébullition a été suffisamment prolongée. Cependant, cette dissolution peut être bouillie dans de la potasse caustique concentrée, sans que la glucyne se sépare. Mais en y ajoutant de l'eau et en faisant bouillir la liqueur, la glucyne se précipite. On a remarqué que celle-ci se précipite le plus promptement et le plus complètement lorsque la dissolution a été étendue jusqu'à un certain degré, et que sa précipitation est incomplète lorsqu'il y a trop ou trop peu d'eau. La terre ainsi séparée a subi une modification, parce qu'elle est devenue insoluble dans la potasse concentrée froide; elle s'y dissout cependant à chaud. La terre précipitée par l'ébullition et bien lavée ne contient pas de potasse; elle se trouve à l'état d'hydrate. La glucyne non calcinée se dissout dans les carbonates alcalins, surtout dans le carbonate ammonique. La glucyne précipitée de la potasse caustique par l'ébullition, de même que celle qui n'a pas été calcinée, ne s'y dissolvent pas. La terre précipitée de la potasse à l'état d'ébullition se dissout, au contraire, facilement dans les acides. On a proposé

de tirer profit de la propriété qu'a la glucyne de se précipiter dans une solution de potasse chaude bouillante, pour les analyses quantitatives, lorsqu'il s'agit de la séparer de l'alumine, qui ne se précipite pas par l'ébullition; mais des recherches entreprises à cet égard ont démontré que, dans le mélange de ces deux terres, il se précipite un peu d'alumine avec la glucyne, et que l'alumine retient un peu de glucyne; de manière que ce moyen de séparation ne paraît pas offrir une grande exactitude pour les analyses quantitatives. En raison de sa solubilité dans la potasse caustique, la glucyne peut être très-facilement confondue avec l'alumine; mais elle diffère de cette terre : *a*, par sa solubilité dans le carbonate ammonique; *b*, en ce qu'elle ne donne pas d'alun quand on la met en contact avec l'acide sulfurique et la potasse; *c*, en ce qu'elle ne devient pas bleue quand on la traite, comme l'alumine, par la solution de cobalt; *d*, par la propriété qu'elle a de se précipiter d'une solution étendue bouillante de potasse caustique. Le fluorure glucinico-potassique, qui se précipite en paillettes cristallines de sa dissolution chaude, fournit aussi un caractère qui permet de distinguer la glucyne des autres terres. L'affinité de la glucyne pour les acides est plus forte que celle de l'alumine, mais plus faible que celle de la magnésie. Elle forme des sels sucrés et astringents, qui lui ont valu le nom de *glucyne* (de γλυκύς, doux); mais l'yttria, le plomb et le cérium produisent aussi des sels sucrés, ce qui devrait faire préférer le nom de *berylle*, que lui donnent les chimistes allemands.

La glucyne a pour composition :

	Centièmes.	Atomés.
Glucynium.....	36,742	1 2
Oxygène.....	63,258	1 3

Relativement à son poids atomique et au nombre d'atomes simples contenus dans la glucyne, les opinions sont partagées. Suivant *Awdejew*, la glucyne se compose de 1 atome de chaque élément $\equiv \ddot{G}$ ou \ddot{Be} , ayant pour poids atomique $\equiv 158,084$. D'après une autre manière de voir, que je regarde comme plus probable, elle se compose de 2 atomes de radical et de 3 atomes d'oxygène $\equiv \ddot{G}$ ou \ddot{Be} , avec un poids atomique de 474,248. Je reviendrai sur ce sujet à l'occasion des raisons qui viennent à l'appui de la détermination des poids atomiques des corps simples.

Il existe aussi un *hydrate glucyque*, que l'on obtient en préci-

pitant le chlorure glucyque par l'ammoniaque caustique en excès. C'est une poudre volumineuse et blanche, qui ressemble parfaitement à l'hydrate aluminique. Il attire l'acide carbonique, quand on le fait sécher à l'air libre. Cet hydrate renferme beaucoup d'eau. Desséché à 100°, il contient, d'après les expériences du comte *Schaffgotsch* :

	Centièmes.	Atomes.
Glucyum	52,5	3 1
Eau.....	48,5	4 4

Il a donc pour formule, soit $=3\dot{G} + 4\dot{H}$, soit $=\ddot{G} + 4\dot{H}$. La première serait assez insolite; la dernière est beaucoup plus probable.

Sulfure glucyque. Ce sulfure se forme, avec accompagnement d'une vive lumière, quand on chauffe du glucyum jusqu'au rouge dans des vapeurs de soufre. C'est une masse grise, non fondue, qui ne se dissout que difficilement dans l'eau, sans dégagement de gaz sulfide hydrique. On l'obtient, par voie humide, en mêlant du chlorure glucyque neutre avec un sulfhydrate alcalin : il se dégage du sulfide hydrique, et il se dépose du sulfure de glucyum sous forme d'un précipité blanc gélatineux, qui renferme probablement de l'eau chimiquement combinée. Il est facilement décomposé par les acides, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. C'est une sulfobase passablement forte, qui forme des sulfosels solubles avec presque tous les sulfides. Quoique l'hydrate glucyque seul ne se décompose pas quand, après l'avoir délayé dans de l'eau, on y dirige un courant de sulfide hydrique, sa décomposition a lieu lorsqu'il est mêlé avec un sulfide, tel, par exemple, que le sulfide d'arsenic ou de molybdène; et l'on obtient un sulfosel de glucyum dissous.

Phosphure de glucyum. On l'obtient en chauffant le glucyum jusqu'au rouge dans du phosphore gazeiforme. Le métal brûle avec vivacité. Le phosphure est gris, pulvérulent; et quand on le jette dans l'eau, il dégage du gaz phosphure trihydrique spontanément inflammable.

On ne connaît pas de combinaisons du glucyum avec d'autres métaux.

II. Yttrium.

Sous ce nom on comprend un mélange d'au moins trois corps métalliques qu'on n'est pas encore parvenu à isoler avec une cer-

titude complète. Les oxydes de ces corps, ainsi mélangés ensemble, avaient été jusqu'à présent considérés comme une seule terre sans mélange, connue sous le nom d'*yttria*.

Cette terre fut découverte, en 1794, par *Gadolin*, dans un minéral noir qui se rencontre dans une mine de feldspath près d'*Ytterby*, à Roslagen en Suède; et elle reçut, d'après cette localité, le nom d'*yttria*. Les minéralogistes ont donné à ce minéral, en honneur de *Gadolin*, le nom de *gadolinite*. On l'a ensuite rencontré dans plusieurs endroits de la Scandinavie, par exemple, dans plusieurs points de Dalarna, à Bornholm et à Hitteroë, en Norwége.

Lorsque, quelques années après, *Vauquelin* eut découvert la glucyne, plusieurs chimistes crurent que cette terre était identique avec l'*yttria*, jusqu'à ce que *Ekeberg* en démontra, en 1802, exactement la différence, et réussit à retirer de l'*yttria* de *Gadolin* environ 10 pour cent de son poids de glucyne. En 1814, je réussis moi-même à en extraire de l'oxyde cérique, dans lequel *Mosander* trouva, en 1841, une quantité considérable d'oxyde lanthanique. En 1842, *Th. Scheerer* fit observer que l'*yttria* jaunit par la calcination, et qu'elle peut être obtenue incolore par voie de réduction, ce qui devait dénoter la présence d'un corps susceptible de se suroxyder. *Scheerer* pensa que ce corps pourrait être soit l'oxyde d'un nouveau métal, soit l'un des oxydes qui accompagnent l'oxyde cérique dans le minéral appelé *cérite*. Dans les recherches entreprises en 1843 par *Mosander* pour retirer de l'*yttria* un semblable oxyde, ce chimiste constata que le corps jaunissant de l'*yttria* n'était aucun de ces oxydes qui se rencontrent dans la *cérite*, et que la terre peut, quoique incomplètement, être séparée en un oxyde jaune et en deux terres incolores. La terre découverte par *Gadolin* était donc un mélange d'au moins six corps encore inconnus à cette époque.

On obtient l'*yttria*, c'est-à-dire, le mélange des trois terres qui viennent d'être mentionnées, en traitant la *gadolinite* par le procédé suivant : On pulvérise ce minéral, et on le fait bouillir avec de l'eau régale jusqu'à ce que la partie non dissoute soit devenue incolore. La dissolution est ensuite évaporée jusqu'à siccité dans un vase de verre ou de porcelaine, placé sur un bain d'eau; le résidu est traité par l'eau et la dissolution séparée, par le filtre, de l'acide silicique légèrement coloré en rouge par un peu d'oxyde ferrique. Puis on verse dans la solution, goutte à goutte, de

l'oxalate ammonique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La solution renferme de la glucyne et de l'oxyde ferrique, et le précipité se compose d'oxalate yttrique, d'oxyde cérique, d'oxyde lanthanique, souillés d'oxalate manganoux et d'une trace d'oxalate calcique. L'acide oxalique y est détruit par la calcination, et la terre restante dissoute dans un peu d'acide chlorhydrique. La solution ainsi obtenue est étendue par une certaine quantité d'une dissolution aqueuse, saturée de sulfate potassique, qui produit d'ordinaire un précipité blanc. Puis on y plonge une croûte cristalline de sulfate potassique, laquelle doit atteindre la surface de la liqueur. Lorsqu'on n'a pas sous la main une croûte cristalline aussi grande, on y porte, à l'aide d'un fil de platine, une croûte plus petite, et on l'y maintient de manière qu'elle touche la surface de la liqueur. Il se précipite par là des sulfates doubles à base de potasse et d'oxydes cérique et lanthanique, qui, bien que solubles dans l'eau pure, sont parfaitement insolubles dans une liqueur saturée de sulfate potassique. Pour que la saturation soit complète, il faut maintenir le sulfate potassique à la surface de la liqueur, afin qu'elle soit de même saturée. La solution est séparée, par le filtre, des sels doubles, qui peuvent être lavés avec une solution saturée de sulfate potassique. La liqueur filtrée est précipitée par de la potasse caustique ajoutée en excès, ou par de l'oxalate potassique. Dans le premier cas, on obtient un hydrate gélatineux, qui ne se lave que lentement. Dans le dernier cas, on a un précipité pesant et facile à laver, qui est un sel double d'oxalate yttrique et d'oxalate potassique. Ce précipité est calciné, et la potasse en est retirée par le lavage. Maintenant, il ne reste plus que de séparer l'oxyde manganique et la chaux. A cet effet, la terre est dissoute dans l'acide nitrique, la dissolution évaporée à sec, et le sel fondu par la chaleur d'un bain de sable, jusqu'à ce que le sel manganique soit par là décomposé. On le traite alors par 4 ou 5 fois son volume d'eau; il reste, à l'état insoluble, une matière d'un brun foncé, qu'on sépare par le filtre. Le liquide qui passe est exempt de manganèse, tandis que l'eau qui sert à laver le résidu du filtre se charge de manganèse; cette eau n'est donc pas ajoutée à la dissolution, mais elle est évaporée, et le résidu salin est fondu de la même manière.

La dissolution exempte de manganèse est mêlée avec un léger excès d'ammoniaque caustique pure d'acide carbonique, le mé-

lange est bien agité, puis étendu d'eau et filtré; l'hydrate yttrique reste sur le filtre, et il est ensuite bien lavé. La chaux reste en dissolution dans la liqueur. L'hydrate lavé et desséché laisse, par la calcination, de l'yttria pure.

L'yttria ainsi obtenue est d'un jaune pâle. Telle qu'elle reste après la calcination de l'oxalate yttrique, elle est moins jaune; mais cette coloration n'est que la suite d'un état de division plus grand. Son poids spécifique est, suivant *Ekeberg*, = 4,842. L'yttria est donc plus pesante que la baryte. Elle est assez soluble dans les acides étendus, surtout en chauffant légèrement. Après avoir été exposée pendant un ou deux jours à l'air libre, elle se dissout avec dégagement d'acide carbonique qu'elle avait peu à peu enlevé à l'air libre. Ses dissolutions saturées dans les acides sont incolores, et ont une saveur douceâtre. Plusieurs d'entre elles fournissent des sels ayant une faible teinte rouge améthyste. L'yttria se distingue des terres précédentes en ce qu'elle est précipitée de ses dissolutions par le ferrocyanure potassique (sel de sang lixiviel). Traitée par l'eau, la terre calcinée ne se combine pas avec ce liquide; les alcalis caustiques, ajoutés en excès, la précipitent sous forme d'hydrate; dans le cas contraire, ils la précipitent sous forme d'un sel basique.

L'hydrate se précipite sous forme d'une masse volumineuse, demi-transparente, qui devient gélatineuse sur le filtre, et ne se lave pour cela que difficilement. Pendant le lavage et la dessiccation, il se change en grande partie en carbonate, et se dissout alors avec effervescence dans les acides. L'hydrate n'est dissous par la potasse caustique ni à froid ni à chaud. S'il renferme de la glucyne, la potasse n'en enlève qu'une partie. Il est, au contraire, très-soluble dans le carbonate ammonique: au bout de quelques heures, il se dépose de cette solution de petits cristaux d'un sel double de carbonate yttrique et de carbonate ammonique, qui ne se redissolvent pas dans une plus grande quantité de carbonate ammonique qu'on y ajoute. Après avoir dissous l'hydrate lavé ou le carbonate yttrique dans le carbonate ammonique, la terre s'en précipite complètement par l'ébullition. Mais si l'on précipite une dissolution d'yttria par un excès de carbonate ammonique, de manière que le précipité s'y redissolve, et si l'on fait ensuite bouillir la liqueur jusqu'à ce que l'excès d'ammoniaque en soit éloigné, la terre se précipite, il est vrai, dans le commence-

ment, mais elle expulse ensuite de l'ammoniaque et se dissout dans la liqueur. Le carbonate yttrique est dissous par le carbonate sodique, et se dépose ensuite, au bout de quelques jours, sous forme de petits grains cristallins, qui sont un sel double de carbonate sodique et de carbonate yttrique.

L'yttria est une très-forte base salifiable: si, après la calcination, on la mêle avec un peu d'eau, qu'on la place ensuite sur du papier de tournesol rougi et qu'on l'y laisse sécher, la couleur bleue est rétablie, si l'on retire la terre. Le carbonate yttrique exige une chaleur rouge très-forte pour en chasser complètement l'acide carbonique. Lorsqu'on mêle l'hydrate yttrique d'eau et qu'on y fait arriver du gaz chlore, il finit par se dissoudre complètement et sans coloration. En mêlant l'yttria très-intimement avec du charbon pur, et calcinant le mélange dans un tube de porcelaine par lequel on fait passer un courant de gaz sec, il se forme du chlorure yttrique avec dégagement d'oxyde carbonique; mais il ne s'en sublime aucune partie. Ce qu'on a regardé comme du chlorure yttrique sublimé qui devait se former dans cette circonstance, n'était autre chose que du chlorure glucyque; conséquemment l'yttrium, qui était aussi réduit par le potassium, n'était que du glucyum.

L'yttria a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Radicaux.	80,1	1
Oxygène.	19,9	1

Son poids atomique = 502,514; mais ces nombres n'ont pas une valeur précise, tant que les terres dont l'yttria est un mélange n'ont pas été séparées quantitativement et analysées isolément.

Je vais maintenant rapporter ce que l'on sait jusqu'à présent de positif sur les différents corps dont l'yttria est un mélange. L'affinité de ces corps pour les acides n'est pas également forte; ainsi, lorsqu'on dissout l'yttria dans l'acide nitrique, et qu'on précipite peu à peu la solution avec de l'ammoniaque caustique, de manière à ne précipiter chaque fois que $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{12}$, ces précipités ont une composition différente. Le premier précipité devient, par la calcination, d'un jaune foncé; le second ressemble à celui-ci en couleur, et les suivants s'en éloignent de plus en plus. C'est dans le même rapport que les précipités, qui sont des sels basiques, commencent, pendant leur dessiccation, à prendre une teinte

rouge. A la fin on obtient des précipités qui ne deviennent pas sensiblement rouges par la dessiccation, et qui, par la calcination, ne donnent pas de vapeur rouge, mais décrépitent comme l'hydrate aluminique, et laissent une terre blanche. En dissolvant dans l'acide nitrique les précipités les plus jaunes, et soumettant la solution à une précipitation fractionnée, on obtient d'abord un précipité qui, après la calcination, est d'un jaune foncé, et enfin d'un jaune pâle. C'est de cette manière qu'on réussit à décomposer l'yttria jusqu'à un certain degré, mais jamais complètement, 1° en une terre jaune foncée, dont le nitrate basique devient jaune par la dessiccation; 2° en une terre incolore, mais constamment salie d'une quantité notable de la précédente, et dont le nitrate basique prend, pendant la dessiccation, une teinte rouge; et 3°, en une terre incolore, qui ne donne pas de sel basique, mais qui se précipite à l'état d'hydrate, qui, par la calcination, laisse une terre incolore, la plus forte de toutes ses bases, et à laquelle restera affecté le nom d'*yttria*. Quant aux deux autres terres, *Mosander* a proposé d'appeler la jaune *erbine* ou *oxyde erbique*, et son radical *erbium*; de même qu'il a proposé de nommer la terre intermédiaire *terbine*, et son radical *terbium*. Ces dénominations sont, ainsi que celles d'*yttria* et d'*yttrium*, formées avec des lettres du mot *Ytterby*—

Mais, pour que cette décomposition réussisse, la dissolution ne doit être ni trop concentrée ni trop étendue; l'ammoniaque doit être exempte d'acide carbonique et étendue; le précipité doit être longtemps agité avec la liqueur, de manière que la partie qui n'a pas été d'abord précipitée par la base plus puissante, puisse se redissoudre. Les sels basiques qui se précipitent dans le commencement sont si gélatineux, qu'ils ne peuvent pas être lavés en un temps très-court; pour y arriver, on dissout un peu de nitrate ammonique dans la liqueur: ces sels se précipitent alors exactement, se ramassent, et peuvent être plus facilement lavés. Si l'on n'a pas précédemment séparé la glucyne, celle-ci se précipite d'abord toute seule, et donne, par la calcination, un résidu incolore. — On peut aussi exécuter cette précipitation fractionnée au moyen du carbonate sodique. On obtient alors des précipités plus faciles à laver, mais qui, à ce qu'il me semblait, n'étaient pas aussi nettement séparés que par le mode précédent. *Mosander* réalise la précipitation fractionnée de la manière suivante: On

verse goutte à goutte une solution de bioxalate potassique dans la solution d'un sel d'yttria acidulé par un peu d'acide sulfurique ; on continue cette addition tant que le précipité formé se redissout, et jusqu'à ce que le dépôt commence à ne plus se redissoudre. On abandonne ensuite la liqueur au repos, et on l'y laisse tant que le précipité augmente ; on filtre, et on y ajoute une nouvelle quantité de bioxalate potassique, jusqu'à ce qu'il se soit produit le même volume de précipité. En continuant cette opération et ajoutant toujours la même quantité de précipitant après chaque filtration, on obtient des précipités cristallins tirant sur le rouge, mais dont la nuance de coloration diminue de plus en plus, jusqu'à ce qu'ils paraissent enfin incolores ; mais dans le même rapport ils tombent moins facilement au fond, et les derniers précipités se maintiennent longtemps en suspension dans la liqueur, et sont aussi difficiles à laver. Ces précipités laissent, par la calcination, la terre ; le premier est d'un jaune foncé, et les suivants se décolorent de plus en plus, jusqu'à ce que le résidu calciné des derniers devienne parfaitement incolore. Lorsque, dans un ordre inverse, le mélange de ces oxalates est agité avec un mélange de 49 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique, ce dernier dissout d'abord l'yttria proprement dite ; puis, par chaque agitation avec une nouvelle quantité d'acide, il se dissout de moins en moins de matières, et dans le même rapport la partie non dissoute jaunit de plus en plus par la calcination. Après avoir, de cette manière, enlevé l'yttria proprement dite, on lave le résidu d'oxalate et on le calcine ; la terre est dissoute par l'acide nitrique, et la dissolution, qui ne doit pas être trop étendue, est mêlée jusqu'à saturation avec du sulfate potassique pulvérisé. L'oxyde erbique jaune est, par là, précipité sous forme d'un sel double très-peu soluble dans la liqueur saturée de sel potassique, mais qui se dissout facilement dans l'eau pure. Le sel double de terbine et de sulfate potassique est soluble dans la liqueur. Le sel double dissous dans l'eau pure, et traité par la potasse caustique, donne un précipité de potasse caustique qui est lavé et calciné. Le même oxyde peut être aussi précipité par un oxalate, mais alors il est, après la calcination, mêlé de carbonate potassique, qu'on enlève par le lavage.

La terbine, restée dans la dissolution saline, est précipitée de la même manière.

L'yttria proprement dite, autant que l'expérience nous l'a jus-

qu'à présent appris, est caractérisée par les propriétés suivantes : Elle est incolore, d'un blanc de lait après la calcination ; elle s'échauffe fortement au contact d'une petite quantité d'acides concentrés et s'y dissout facilement, mais plus lentement que dans les acides étendus. Ces dissolutions neutres ont d'abord une saveur franchement sucrée, puis astringente. L'yttria forme, avec l'*acide sulfurique*, un sel qui cristallise en petits cristaux compacts, sans présenter aucune teinte rouge améthyste. Ce sel conserve son eau de cristallisation encore à $+ 80^{\circ}$; mais, chauffé sur une lampe à esprit-de-vin, il perd son eau et devient d'un blanc laiteux. Avec l'*acide nitrique* elle produit un sel qui, par l'évaporation, donne une masse sirupeuse épaisse, dans laquelle se forment, après le refroidissement, des cristaux lamellaires. Ce sel est déliquescent à l'air. Le *chlorure yttrique* n'est pas volatil, et se prend, par l'évaporation d'une solution sirupeuse, en cristaux radiés, qui, exposés à l'air, tombent peu à peu en déliquium.

La terbine n'a pas encore pu être obtenue sans aucun mélange étranger. Elle se comporte avec les acides comme la terre précédente ; ses sels ont une saveur sucrée et astringente, mais ils prennent, à l'état solide, une teinte rouge améthyste, qui cependant n'est pas constante, et paraît, comme dans les sels de manganèse, dépendre de circonstances secondaires. Son sulfate donne des cristaux plus gros que le sulfate yttrique ; ses cristaux s'effleurissent environ à $+ 50^{\circ}$, en devenant d'un blanc laiteux, mais sans se réduire en poudre. Son nitrate reçoit, pendant l'évaporation, presque toujours une teinte rougeâtre avant qu'il commence à se déposer. Il se prend en cristaux radiés, qui ont une nuance rouge rose prononcée, et ne sont pas déliquescents à l'air.

L'oxyde erbique obtenu par la calcination du nitrate basique ou de l'hydrate précipité par la potasse, est d'un jaune foncé ; par la calcination de l'oxalate et du nitrate neutre, il s'obtient avec une coloration beaucoup plus pâle, parce qu'il est alors plus divisé. Chauffé dans un courant de gaz hydrogène, il donne un peu d'eau et devient incolore. Soumis à une légère calcination, il reprend sa première coloration jaune ; mais il augmente si peu en poids, qu'on pourrait le considérer comme un oxyde intermédiaire, dans lequel un atome d'oxyde est peut-être combiné avec plus de un atome d'oxydure. Il se dissout dans les acides sans coloration.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégagement sensible de chlore. Son sulfate est incolore, d'une saveur sucrée, et cristallise comme le sulfate des terres précédentes; mais il ne s'effleurit pas à $+ 80^{\circ}$, pas même au bout d'une semaine entière. Son nitrate ressemble également à celui des terres précédentes; mais la dissolution de ce sel ne se colore pas par la concentration, et le sel à cristaux radiés qu'on obtient souvent incolore, mais qui présente quelquefois une teinte rougeâtre, n'est pas déliquescent.

La propriété que possède le sulfate terbiqne, de s'effleurir si facilement, offre un caractère distinctif d'autant plus précieux, que les autres propriétés de ce corps se ressemblent singulièrement.

12. *Zirconium.*

Dans l'état où nous connaissons ce corps combustible, il diffère beaucoup des métaux proprement dits par ses caractères extérieurs (1). Voici quel est le procédé à l'aide duquel on l'obtient :

On pulvérise du fluorure zirconico-potassique, on le chauffe pour en chasser toute l'humidité, et on le mêle intimement, dans un tube de fer ou de verre, avec du potassium fondu. A cet effet, on introduit le métal et le sel par couches alternatives dans le tube, on chauffe assez le mélange pour fondre le potassium, et on mêle bien les deux corps, au moyen d'une tige de fer. Alors on fait chauffer le tube au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin ou entre des charbons, jusqu'à ce qu'il commence à rougir. Le potassium prend la place du zirconium, et la masse se change en un mélange de zirconium et de fluorure potassique. Quand elle est refroidie, on la jette dans de l'eau; il se fait un léger dégagement de gaz, et il se précipite une poudre noire, qui est du zirconium, et qu'on lave avec soin. Dans cet état, le zirconium ressemble parfaitement à de la poudre de charbon. Après la dessiccation, il est terreux, et on peut le frotter avec un corps dur sans qu'il acquière le moindre éclat. Mais il est très-inflammable et brûle vivement, presque avec explosion. Il a, sous ce rapport, la pro-

(1) Quand on a égard aux caractères extérieurs du zirconium, il paraît devoir être rangé parmi les métalloïdes, à côté du bore et du silicium. Mais comme il faut prendre aussi en considération les propriétés de l'oxyde, et que, parmi les oxydes des métalloïdes, il ne s'en trouve pas un seul qui soit base salifiable, j'ai mieux aimé placer le zirconium ici

priété paradoxale de brûler et de se convertir partiellement en zircon, tant dans le gaz hydrogène que dans le vide, lorsqu'on le fait chauffer très-doucement. Ce phénomène tient à ce que le zirconium est mêlé d'une manière intime avec de l'hydrate zirconique, aux dépens de l'eau duquel il brûle, tandis que le dégagement soudain de gaz hydrogène produit une sorte de faible explosion. Or, cet hydrate provient de ce qu'une partie du sel sur lequel on opère n'est point décomposée par le potassium; de sorte que la potasse qui se forme avec dégagement de gaz hydrogène quand on traite la masse par l'eau, en précipite de l'hydrate zirconique. Ce qu'il y a de mieux à faire pour écarter cet hydrate, c'est de ne pas se servir d'eau bouillante pour laver la masse, de mettre le zirconium, sans le dessécher, dans de l'acide chlorhydrique concentré, préalablement étendu d'un poids d'eau égal au sien, et de l'y laisser en digestion, pendant six ou huit heures, à une température de + 40 degrés. L'acide dissout peu à peu l'hydrate et attaque à peine le zirconium, quoiqu'il produise toujours un léger dégagement de gaz hydrogène. Après qu'on a séparé le sel zirconique par la filtration, on lave le zirconium d'abord avec une dissolution de sel ammoniac, puis, quand celle-ci a enlevé tout le chlorure zirconique, avec de l'alcool. Lorsqu'on emploie de l'eau pour faire ce lavage, la liqueur qui passe est d'abord brunâtre, puis noire et opaque, et il finit par ne plus rester sur le papier qu'assez de zirconium pour le colorer. Dans ce cas, le zirconium n'est point dissous par l'eau, mais il ne fait que s'y diviser au point de pouvoir passer à travers le papier. Il se précipite ensuite peu à peu de lui-même, lorsqu'on laisse la liqueur en repos, surtout si on la chauffe; mais il passe également à travers le papier quand on le lave avec de l'eau bouillante. Si l'on ajoute du sel ammoniac à la liqueur noire qui a traversé le filtre, le zirconium s'en sépare sur-le-champ.

Le zirconium, débarrassé du sel ammoniac par l'alcool, se présente, après la dessiccation, sous forme d'une poudre noire qui acquiert, sous le brunissoir, un brillant gris de fer quand on la frotte, et qui, lorsqu'on la comprime fortement, se réunit en paillettes brillantes, analogues à de la plombagine. Dans cet état, il n'a pas la propriété de conduire l'électricité, ou du moins une électricité peu intense, telle que celle qui se développe par le contact. Si on le fait rougir dans du gaz hydrogène ou dans le vide, il

n'éprouve aucun changement, et n'entre pas en fusion à la température qui suffit pour fondre le verre. Quand on le fait rougir dans le vide, et qu'après le refroidissement du vase on y fait rentrer l'air, il s'échauffe; et si le vase est large, ou si l'on jette le zirconium dehors, il s'enflamme et brûle. Si, au contraire, le vase est simplement un tube, et qu'après l'introduction de l'air on laisse le zirconium se refroidir avant de le retirer, il ne s'enflamme point quand on le jette hors du tube. Ce phénomène paraît donc être de la même nature que celui qui a lieu quand de l'air est mis en contact avec du charbon qui a été rougi dans le vide, c'est-à-dire qu'il semble dépendre de la condensation de l'air dans le corps poreux.

A l'air libre, le zirconium s'enflamme bien au-dessous de la chaleur rouge, brûle tranquillement, et se convertit en zircone blanche comme la neige, avec un fort dégagement de lumière. Celui qui contient de l'hydrate zirconique brûle en un instant, et est lancé de tous côtés. Mêlé avec du chlorate potassique, il s'enflamme par une violente percussion, mais il brûle sans détoner. Il ne brûle pas avant le rouge naissant dans le nitre ou le chlorate potassique fondus. Mêlé et échauffé avec du carbonate potassique, il brûle aux dépens de l'acide carbonique, avec un faible dégagement de lumière. Il s'enflamme aussi avec le borax fondu, mais seulement aux dépens de son eau. La même chose arrive quand on le fait fondre avec les hydrates alcalins.

Le zirconium n'est point attaqué, à la température ordinaire, par les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés. Ces acides agissent même à peine sur lui par une ébullition prolongée, et il se dégage alors une petite quantité de gaz hydrogène. L'acide nitrique et l'eau régale ne paraissent pas jouir d'une faculté dissolvante beaucoup plus prononcée. Au contraire, l'acide fluorhydrique dissout le zirconium sans le secours de la chaleur et en dégageant du gaz hydrogène. Un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique le dissout avec beaucoup de violence. Il n'est pas soluble dans les alcalis caustiques, lorsqu'on le fait digérer ou bouillir avec leur dissolution aqueuse.

Nous admettons qu'à l'instar de l'aluminium, du glucyum, etc., le zirconium n'entre que pour deux atomes dans ses combinaisons. Son atome double pèse 840,401, et se représente par **Zr**.

Nous ne connaissons jusqu'à présent qu'un seul oxyde de zirconium, savoir, la *zirconé*.

Cette terre a été découverte, en 1789, par *Klaproth*. La nature nous l'offre très-rarement et dans un bien petit nombre de combinaisons. Elle tire son nom du *zircon*, minéral qui est un silicate zirconique, et qu'on range parmi les pierres précieuses quand il est transparent; lorsqu'il est d'un rouge foncé, on l'appelle *hyacinthe*. Le zircon est assez répandu dans les montagnes syénitiques de la côte sud-est de la Norwége; et, sous forme de cristaux les plus gros, il se rencontre près de Miask, aux environs de l'Ilmensee, au pied de l'Oural; l'hyacinthe se trouve dans le sable volcanique de l'Auvergne, en France, à Ceylan, et dans quelques autres localités.

La décomposition de ce minéral se fait par la fusion avec un alcali. Pour obtenir cet effet à une chaleur rouge modérée, il est indispensable de le faire fondre avec de l'hydrate potassique ou sodique. Mais celui-ci attaque les creusets dans lesquels s'opère la fusion. On procède de la manière suivante : On pulvérise le zircon ou l'hyacinthe, on lave la poudre à grande eau pour en extraire seulement les parties très-fines; ensuite on la mêle très-intimement avec trois fois autant de carbonate potassique, et on la fait rougir doucement dans un creuset de platine; puis on met au milieu de la masse, l'un après l'autre, et de manière qu'ils ne puissent pas toucher immédiatement au creuset, de petits morceaux d'hydrate sodique, qui, lorsqu'il entre en fusion, est absorbé par le sel poreux; on évite de cette manière les soubresauts que, sans cela, l'eau de l'hydrate qui se fond produirait en s'échappant. On couvre le creuset avec son couvercle, et on le maintient pendant trois quarts d'heure au rouge blanc. La masse fondue est ensuite dissoute dans de l'acide chlorhydrique étendu; on filtre la liqueur, on l'évapore presque à siccité, mais pas tout à fait; puis on y ajoute de l'eau, on la débarrasse par la filtration de l'acide silicique devenu alors insoluble, et on la précipite par l'ammoniacque caustique. Le précipité, qui est de l'hydrate zirconique, est lavé, séché et rougi au feu.

D'après *Wöhler*, le carbonate sodique suffit pour réduire complètement le zircon divisé par la lévigation, lorsqu'on emploie une température élevée. Sur 1 partie de zircon en poudre, on prend 4 parties de carbonate sodique anhydre. On introduit le

mélange intime dans un creuset de platine, qu'on place dans un creuset de terre rond, sur le fond duquel on a mis un peu de magnésie, afin d'éviter que le creuset de platine ne soit endommagé par le contact immédiat avec le creuset de terre. Après avoir couvert les creusets ainsi emboîtés l'un dans l'autre, on les expose, environ une demi-heure, à la chaleur d'un fourneau à vent ordinaire. Après le refroidissement, on trouve le mélange fondu dans le creuset de platine. On traite la masse par l'eau, qui dissout le carbonate et le silicate sodiques, en même temps qu'il se sépare une poudre cristalline pesante, qui, suivant *Scheerer*, est un composé de zircone avec de la soude. Ce composé, après la décantation du liquide alcalin, est ensuite lavé à diverses reprises et traité par l'acide chlorhydrique : il se décompose avec production de chaleur, de manière qu'il se dissout complètement dans l'eau qu'on y verse. Cette dissolution, traitée par l'ammoniaque, donne de l'hydrate zirconique blanc parfaitement pur.

Une autre méthode, indiquée par *Wöhler*, consiste à mêler avec du sucre la poudre de zircone en suspension, à carboniser le mélange dans un vase couvert, et à le calciner dans un courant de gaz chlore sec. Il se produit par là du perchlorure silicique, qui s'en va à l'état de gaz, et du chlorure zirconique, qui, étant sublimé, se dépose aux parties refroidies de l'appareil ; on peut ensuite l'enlever, le dissoudre, et obtenir la zircone en précipitant la solution par l'ammoniaque.

Quand on se sert, pour préparer la zircone, de l'hyacinthe de Ceylan, ou d'Expailly, en France, qu'on obtient souvent à bon marché, on fait rougir les cristaux avant de les pulvériser, et on ne prend que ceux auxquels le feu a fait perdre leur couleur, qui sont devenus limpides, incolores et sans taches. La zircone qu'ils donnent est pure et exempte d'oxyde ferrique. Mais si l'on emploie des zircons ou des hyacinthes non choisis, la zircone contiendra beaucoup d'oxyde ferrique, dont il faut la purifier. On y parvient de plusieurs manières :

1° On dissout l'hydrate zirconique dans de l'acide tartrique, et l'on verse dans la dissolution de l'ammoniaque en excès, qui n'en précipite rien. Ensuite on ajoute du sulfhydrate ammoniac, qui précipite le fer à l'état de sulfure, qu'on laisse se déposer dans un flacon bouché, en un endroit chaud. Quand la liqueur s'est éclaircie, on la filtre, on l'évapore à siccité, et l'on fait rougir le ré-

sidu dans un creuset découvert, jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc : c'est alors de la zircone exempte de fer. Il est à remarquer qu'on ne doit pas laver le sulfure de fer, parce que l'eau de lavage entraînerait une petite quantité.

2° Une dissolution de sulfate potassique dans l'eau, saturée au point d'ébullition, est mêlée avec une dissolution neutre de zircone, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité. Le sel de potasse enlève au sel de zircone une partie de son acide, et passe à l'état de sursulfate potassique, tandis qu'il se précipite un sous-sel zirconique exempt de fer, qu'on lave bien avec de l'eau, et qu'on met digérer avec une dissolution d'hydrate potassique ou sodique, pour enlever tout l'acide sulfurique; après quoi on lave soigneusement le résidu, et on le fait sécher. La dissolution précipitée par le sulfate potassique contient encore un peu de zircone, qu'on peut précipiter par la potasse et soumettre au même traitement.

3° On fait bouillir de l'hydrate zirconique encore humide avec une solution d'acide oxalique, qui dissout l'oxyde ferrique et laisse un oxalate zirconique insoluble. On calcine ce dernier après l'avoir lavé, ou bien on le traite par la potasse caustique, afin d'enlever l'acide oxalique.

4° On évapore du chlorure zirconique avec un excès d'acide chlorhydrique jusqu'au point de cristallisation. Les cristaux sont lavés soigneusement avec de l'acide chlorhydrique, qui enlève le fer, mais ne dissout qu'une quantité insignifiante de chlorure zirconique; on dissout celui-ci dans de l'eau, et on le précipite par l'ammoniaque caustique.

5° Enfin *Berthier* indique la méthode suivante comme sûre et facile : On précipite une dissolution ferrifère de zircone par un mélange d'ammoniaque et d'une petite quantité de sulfhydrate ammonique, ou bien l'on conduit d'abord du gaz sulfide hydrique dans la liqueur, jusqu'à ce qu'elle soit saturée de ce gaz, et on la précipite ensuite par l'ammoniaque. La précipitation doit se faire dans un flacon qu'on bouche pendant que le dépôt se forme. Dès que la liqueur s'est éclaircie, on la décante. Il faut qu'elle contienne un excès de sulfhydrate ammonique, sans quoi l'on ne peut être sûr que la totalité du fer se soit transformée en sulfure ferrique. Le précipité noir qui reste dans le flacon est un mélange de sulfure ferrique et de zircone. Pour isoler ces deux corps, on verse dans le flacon une dissolution de gaz acide sulfureux dans

l'eau, qui dissout sur-le-champ le sulfure ferrique et laisse la zircone d'un blanc de neige. On la jette sur un filtre et on la lave. Lorsque la liqueur qu'on verse sur le mélange de la zircone et du sulfure ferrique perd complètement son odeur, il faut en ajouter davantage; car cette circonstance démontre que l'acide s'est saturé d'oxyde ferreux, et qu'il peut rester du sulfure ferrique dans la zircone. La liqueur séparée par la filtration contient du sulfite ferreux et une petite quantité de sulfite zirconique. Lorsqu'on la fait bouillir, toute la zircone s'en sépare, et celle-ci est également exempte de fer. — On reconnaît que la zircone ne contient point de fer, quand le sulfure de potassium ou celui d'ammonium ne le noircit pas.

La zircone pure et calcinée a l'aspect d'une poudre blanche et infusible, qui brille d'un éclat éblouissant à la flamme du chalumeau. Elle est si dure, qu'elle raye le verre. Son poids spécifique est de 4,3. Suivant *Klaproth*, la zircone s'agglomère à une forte chaleur: je n'ai rien remarqué de semblable, et cet effet tient à la présence de substances étrangères. La zircone calcinée est insoluble dans les acides, à l'exception de l'acide sulfurique concentré. La meilleure manière de lui rendre alors sa solubilité, consiste à la réduire en une poudre fine, sur laquelle on verse de l'acide sulfurique étendu d'une quantité d'eau égale à la sienne, et à mettre digérer le mélange dans un creuset de platine, jusqu'à ce que l'eau soit évaporée; après quoi on chasse l'excès d'acide par la chaleur, sans cependant élever la température jusqu'au rouge. Il reste du sulfate zirconique, qui est peu soluble dans l'eau froide, mais qui se dissout très-bien dans l'eau bouillante.

La zircone a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Zirconium.....	73,69	2
Oxygène.....	26,31	3

Poids atomique, = 1140,401; formule, = $\ddot{Z}r$.

L'*hydrate zirconique* précipité des dissolutions de la terre par l'ammoniaque caustique, est une matière blanche volumineuse et demi-gélatineuse, qui se dissout de suite dans les acides tant qu'elle est encore humide, mais qui, après avoir été lavée à l'eau bouillante ou séchée, n'est plus dissoute que très-lentement, même par les acides concentrés. Elle se contracte beaucoup en se desséchant, et acquiert de la demi-transparence. Si on la chauffe

jusqu'au rouge, il se produit de la lumière au moment où elle commence à rougir, absolument comme si la terre avait pris feu et brûlait pour un instant. On a cru, pendant quelque temps, que ce phénomène était simultané avec le dégagement de l'eau; mais celle-ci s'échappe avant que le phénomène lumineux se manifeste. C'est là le passage à une autre modification isomérique. La zircone est insoluble dans les acides, quand elle présente ce phénomène lumineux. La terre qui reste après que l'hydrate a été calciné, forme des grumeaux qui ne sont pas parfaitement blancs et ont un éclat nacré.

L'hydrate zirconique est soluble en petite quantité dans le carbonate ammonique. La dissolution s'opère avec lenteur et difficulté. Les carbonates des alcalis fixes ne le dissolvent point. Mais si l'on précipite un sel zirconique par du carbonate potassique, et qu'on ajoute un excès de celui-ci, la zircone se dissout. Pour faire cette expérience, il convient de verser goutte à goutte la dissolution de zircone dans celle du carbonate alcalin, en agitant sans cesse. Si l'on ajoute plus de sel zirconique qu'il ne peut s'en dissoudre sur-le-champ, de manière qu'une portion du précipité puisse se réunir, ce dernier ne se dissout qu'avec une lenteur extrême. Le bicarbonate alcalin dissout beaucoup plus de zircone que le carbonate. Quand cette solution est saturée, elle se trouble par l'ébullition, et la zircone se précipite à mesure que l'acide carbonique se dégage. La terre qui reste dans la dissolution n'en est plus précipitée par l'ébullition; mais on peut l'obtenir en versant du sel ammoniac dans la liqueur et la faisant bouillir de nouveau, parce que le carbonate ammonique, qui était alors devenu le dissolvant, se volatilise et laisse la terre. Le précipité qui se forme ainsi par l'ébullition est de l'hydrate, et ne contient point d'acide carbonique. Quand on fait chauffer une dissolution saturée de carbonate ammonique, la terre se précipite sous forme de gelée, et, quelque temps qu'on fasse bouillir celle-ci avec un sel ammonique, il ne s'en dissout rien; ce qui est le contraire de ce qui arrive à l'yttria et à la glucyne, lorsqu'on les traite de la même manière.

L'hydrate zirconique a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Zircone.....	87,11	2
Eau.....	12,89	3
Poids atomique, = 2618,440; formule, = $\ddot{Z}r^2\dot{H}^3$.		

La zircone a beaucoup de tendance à produire des sels basiques, dont plusieurs sont solubles dans l'eau. Ses sels neutres ont une saveur purement astringente, sans goût sucré. Elle se distingue des autres terres proprement dites, surtout par la propriété qu'elle a d'être précipitée d'une dissolution neutre par l'addition du sulfate potassique.

Sulfure de zirconium. On l'obtient en chauffant du zirconium avec du soufre dans du gaz hydrogène ou dans le vide. La combinaison s'opère avec un faible dégagement de lumière. Le sulfure de zirconium est un corps pulvérulent, d'un brun cannelle foncé, qui ne conduit pas l'électricité, et qui n'acquiert ni liant ni éclat sous l'action du brunissoir. Les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique ne le dissolvent point. L'eau régale l'attaque lentement par l'ébullition. L'acide fluorhydrique le dissout facilement, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. L'hydrate potassique ne le dissout point, et quand on fait fondre ces deux corps ensemble, on obtient du sulfure de potassium et de la zircone.

Carbure de zirconium. Il paraît se produire quand on réduit le sel zirconique avec du potassium contenant du charbon. Dans ce cas, le zirconium, traité par l'acide chlorhydrique, répand la même odeur que la fonte de fer soumise à l'action de cet acide. Lorsqu'on le calcine, il donne de la zircone grise, qui retient si fortement du charbon non brûlé, qu'on a de la peine à la blanchir par la calcination.

13. *Thorium.*

On rencontre ce métal à l'état d'oxyde, surtout combiné avec l'acide silicique; c'est à l'île Lövön qu'on l'a trouvé, près de la petite ville maritime de Brevig, en Norwège. Le minéral qui le renferme est appelé *thorite*: il est noir, brillant, et ressemble à l'obsidienne. Il contient 57 pour cent de thorine, et, outre l'acide silicique, de la chaux, de la magnésie, des oxydes de fer, de manganèse, d'urane, de plomb, d'étain, un peu d'alcali et d'eau. Ce minéral fut découvert, dans l'automne de 1828, par le ministre du culte *Esmarek*. C'est en l'analysant que j'ai trouvé ce nouveau métal, dont le nom dérive de celui de l'ancien dieu scandinave *Thor*. Depuis, *Wöhler* l'a trouvé encore dans un second minéral auquel il a donné le nom de *pyrochlore*, et qui se rencontre tant

en Norwége, avec la thorite, que dans les monts Oural, près de Miask. Enfin, *Kersten* l'a trouvé dans un autre minéral de Miask, dans le *monazite*.

On se procure le thorium au moyen du chlorure thorique anhydre et du potassium, exactement par le même procédé qui fournit l'aluminium. On peut aussi le retirer du fluorure double thorique et potassique, à l'aide du potassium; mais la réduction est moins complète. On peut y procéder dans des vases de verre; car il ne se dégage pas, durant l'opération, une chaleur bien considérable. On jette la masse refroidie dans l'eau, qui enlève le sel potassique, ainsi que l'excès de potassium, et laisse le thorium sous forme d'une poudre pesante, d'un gris de plomb foncé, et qui, frottée avec un corps dur, prend une teinte métallique. Il a généralement beaucoup de ressemblance avec l'aluminium. Ni l'eau froide ni l'eau chaude ne l'oxydent; mais quand on le chauffe doucement au contact de l'air, il prend feu bien au-dessous du rouge, et brûle avec un éclat extraordinaire; pendant la combustion le métal présente une masse brillante de feu, compacte et très-volumineuse. L'oxyde blanc qui reste, et qui est la thorine, n'offre aucune trace de fusion. La combustion éclatante, due à la grande division du métal, semble annoncer qu'aucune des parties du métal n'arrive à la fusion avant de brûler à une température en apparence aussi élevée.

Le thorium pulvérulent, traité par les acides, s'y dissout d'abord en petite quantité, avec dégagement de gaz hydrogène; mais bientôt l'action s'arrête. Il résiste ensuite assez bien au pouvoir dissolvant des acides sulfurique et nitrique aqueux; de sorte qu'on peut le faire digérer avec ces acides sans qu'il en soit dissous en quantité notable; mais, après un plus grand laps de temps, la dissolution devient peu à peu complète. On peut employer ce moyen, déjà indiqué au sujet de l'extraction du zirconium, pour séparer l'hydrate de thorine qui se trouverait mêlé avec la poudre métallique, en faisant digérer le mélange avec de l'acide sulfurique étendu. L'acide chlorhydrique dissout lentement le thorium, avec dégagement de gaz hydrogène, même à froid; mais la dissolution se fait avec rapidité, par le secours de la chaleur. L'acide fluorhydrique, au contraire, agit à peu près comme l'acide sulfurique. Les alcalis caustiques n'exercent aucune action sur lui, par la voie humide.

L'atome du thorium pèse 744,900. On le représente par Th.

La *thorine* est le seul oxyde que le thorium paraisse former. Pour l'extraire de la thorite, on fait digérer le minerai réduit en poudre avec l'acide chlorhydrique; il se dégage du chlore, et la masse se trouve *entièrement convertie en une gelée jaune, que l'on dessèche au bain-marie*. Le résidu salin est épuisé par l'eau, et la dissolution filtrée soumise à l'action d'un courant de gaz sulfure hydrique, qui précipite un peu de sulfure d'étain et de sulfure de plomb. On filtre de nouveau, on fait bouillir, et après avoir précipité la terre par l'ammoniaque caustique, on la lave avec soin. Le précipité est un mélange de thorine et d'oxydes de fer, de manganèse et d'urane. On le dissout, encore humide, dans l'acide sulfurique étendu, et on évapore la dissolution jusqu'à ce qu'il ne reste que peu de liquide. Pendant l'évaporation, il se dépose une masse abondante, blanche, molle et peu compacte, qui est du sulfate thorique neutre, doué de la propriété singulière d'être à peine soluble dans l'eau chaude, et surtout dans l'eau bouillante; tandis qu'à froid il se dissout en quantité assez considérable dans ce liquide. On décante l'eau-mère, qui est acide; on porte le sulfate sur un filtre, et on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante; puis on le sèche, et on le calcine fortement; la terre reste parfaitement pure et blanche.—L'eau-mère acide et les eaux de lavage renferment encore de la thorine. Par l'évaporation, on réduit la liqueur à un moindre volume, on la sature par du carbonate potassique, et on la mêle avec une dissolution saturée bouillante de sulfate potassique. Par le refroidissement il cristallise un sulfate double potassique et thorique, insoluble dans une dissolution saturée de sulfate potassique. Ce sel double est bien lavé avec une dissolution de sulfate potassique, puis dissous dans l'eau chaude et précipité par l'ammoniaque. Le précipité laisse, après la calcination, une terre légèrement colorée en jaune par un peu d'oxyde manganique, qui peut être éliminé par le moyen cité plus haut.—Ce n'est qu'en faisant rougir la thorine qu'on peut l'obtenir parfaitement libre de toute combinaison.

La thorine est blanche; la plus légère trace d'oxyde manganique suffit pour lui communiquer une teinte jaunâtre. Parmi les terres, c'est la plus pesante; son poids spécifique est de 9,402. Ni seule, ni combinée avec les acides, elle n'est décomposée par le potassium.

La thorine se combine avec l'eau, et produit un hydrate qu'on obtient en précipitant ses dissolutions salines par un excès d'ammoniaque caustique. A l'instar de l'hydrate aluminique, l'hydrate thorique est gélatineux, se dépose promptement au fond des vases, et se contracte beaucoup par la dessiccation. Lorsqu'il est séché à l'air, il absorbe de l'acide carbonique; il faut donc le dessécher dans le vide, sur de l'acide sulfurique. Encore humide, il se dissout aisément dans les acides, mais beaucoup moins lorsqu'il a été desséché. Ses combinaisons, saturées avec les acides, ont une saveur purement astringente. Les alcalis caustiques ne dissolvent pas l'hydrate thorique; les carbonates alcalins le dissolvent au contraire assez facilement. L'hydrate thorique est plus soluble à froid qu'à chaud : une dissolution d'hydrate thorique saturée à froid dans le carbonate ammonique, et chauffée à 60° dans un flacon bien fermé, se trouble et dépose une grande partie de l'hydrate, qui se redissout, après le refroidissement, au bout de quelques heures. L'ammoniaque ne précipite pas l'hydrate thorique de sa dissolution saturée dans le carbonate ammonique, comme il en précipite la zircone; au contraire, le pouvoir dissolvant du carbonate en est accru. — La thorine obtenue par la calcination de l'hydrate est très-dure et très-difficile à réduire en poudre.

Aucun acide, excepté l'acide sulfurique, ne dissout la thorine calcinée. Pour qu'elle se dissolve, il faut la faire digérer longtemps dans de l'acide sulfurique étendu, dont on chasse l'excès par une légère chaleur; on obtient ainsi une masse saline, soluble dans l'eau. La calcination avec les alcalis caustiques ou carbonatés ne la rend pas plus soluble dans les acides, et on peut en extraire l'alcali par l'eau; et la terre, lorsqu'on essaye alors de la laver, passe par le filtre comme une liqueur laiteuse. Il suffit d'ajouter du sel ammoniac ou un acide à la liqueur, pour que la thorine s'en sépare de nouveau.

La thorine ne subit aucun changement au chalumeau. Le borax et le phosphate ammonico-sodique la dissolvent pendant la fusion en petite quantité; et quand la perle fondue et limpide en est saturée, elle devient d'un blanc de lait en refroidissant. Une perle froide et transparente ne devient pas opaque au flamber. L'yttria, la glucyne et la zircone perdent, dans les mêmes circonstances, leur transparence.

Voici les caractères qui distinguent la thorine des autres terres :

a. La propriété toute particulière de son sulfate d'être précipité par l'ébullition, et de se redissoudre complètement, quoique avec lenteur, dans l'eau froide.

b. Elle diffère de l'alumine et de la glucyne, en ce qu'elle est insoluble dans la potasse caustique.

c. Elle se distingue de l'yttria par la propriété de donner, avec le sulfate potassique, un sel double, insoluble dans une liqueur saturée de sulfate potassique. Le sel d'yttria est soluble dans ce cas.

d. Enfin, elle diffère de la zircone, en ce que les dissolutions des sels thoriques neutres sont fortement précipitées en blanc par le cyanure ferroso-potassique; ce qui n'arrive pas aux sels zirconiques. Le sulfate zirconico-potassique une fois précipité, est en grande partie insoluble dans l'eau pure, tandis que le sulfate double de thorine y est parfaitement soluble.

La thorine le cède, dans ses affinités, à la plupart des terres. Par la voie humide, elle rivalise avec la zircone; mais, par la voie sèche, ses combinaisons sont beaucoup plus faciles à décomposer que celles de la zircone, ce qui paraît dépendre de l'action singulière qu'exerce la chaleur sur la thorine, et qui consiste à suspendre son affinité pour les autres corps. Probablement ce phénomène repose sur la transformation de la thorine en une modification isomérique.

Nous admettons que la thorine se compose de 1 atome de thorium et de 1 atome d'oxygène; soit :

	Centièmes.	Atomes.
Thorium.	88,165	1
Oxygène.	11,835	1

Poids atomique, = 844,900; formule, = Th.

L'hydrate se compose de 1 atome de thorine et de 1 atome d'eau = ThH, et renferme 11,75 pour cent d'eau.

Sulfure thorique. On l'obtient en chauffant, en vase clos, un mélange de soufre et de thorium. Dès que le soufre a passé à la distillation, le thorium s'enflamme et brûle avec vivacité dans le soufre gazeux. Le sulfure thorique ainsi produit se présente sous la forme d'une poudre jaune foncé, qui devient brillante par le frottement avec un corps dur; mais l'éclat qu'elle acquiert n'est nullement métallique. Chauffé dans un courant de gaz sulfure hydrique, le sulfure thorique ne subit aucun changement; chauffé

dans un tube ouvert aux deux extrémités, il donne du soufre, et le thorium brûle sans beaucoup de vivacité, pour former de la thoria. Les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique l'attaquent à peine, même à chaud. Dans les premiers moments, il dégage des traces de gaz sulfure hydrique; ensuite il ne subit plus aucun changement. L'eau régale le dissout totalement à l'aide de la chaleur. La dissolution renferme du sulfate thorique.

Phosphure thorique. Il se forme avec dégagement de lumière, quand on chauffe du thorium dans du phosphore gazeux. Le composé qui en résulte a la couleur grise foncée et l'éclat métallique du graphite; l'eau ne l'altère pas, mais lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il brûle et se transforme en phosphate.

DEUXIÈME DIVISION.

MÉTAUX ÉLECTRONÉGATIFS FORMANT DE PRÉFÉRENCE DES ACIDES.

I. Sélénium.

Ce corps a été découvert, en 1817, de la manière suivante. J'examinais, de concert avec *Gottlieb Gahn*, la méthode dont on se servait autrefois à Gripsholm pour préparer l'acide sulfurique. Nous trouvâmes dans cet acide un sédiment en partie rouge et en partie d'un brun clair, qui, traité par le chalumeau, répandait une odeur de rave pourrie et laissait un grain de plomb. Cette odeur avait été indiquée par *Klaproth* comme un signe annonçant la présence du tellure. *Gahn* se rappela alors qu'il avait souvent remarqué l'odeur du tellure autour des endroits où l'on faisait griller la mine de cuivre à Fahlun, d'où avait été tiré le soufre employé à la fabrication de l'acide. La curiosité de trouver un métal si rare dans ce sédiment brun, me détermina à l'examiner. En me livrant à cette recherche, j'avais seulement pour but de séparer le tellure; mais il me fut impossible de découvrir du tellure dans la matière que j'explorais.

Je fis alors rassembler tout le dépôt qui s'était formé dans quelques mois pendant la fabrication de l'acide sulfurique, par une combustion prolongée du soufre de Fahlun; et, après en avoir

réuni une grande quantité, je le soumis à un examen détaillé, qui m'y fit découvrir un corps inconnu, dont les propriétés ressemblaient beaucoup à celles du tellure. Cette analogie me détermina à l'appeler *sélénium*, du mot grec *σελήνη*, qui signifie la lune, tandis que *tellus* est le nom de notre planète.

Le sélénium paraît être très-peu répandu dans la nature. En Suède, on le rencontrait autrefois combiné tantôt avec de l'argent et du cuivre, tantôt avec du cuivre seul, dans la mine de cuivre, aujourd'hui abandonnée, de Skrickerum, en Småland; à Åtwidaberg et à Fahlun, on le trouve en petite quantité dans la galène cubique. On l'a rencontré, en Norwége et en Hongrie, dans le tellure bismuthique. Il paraît exister, en Transylvanie, dans quelques minéraux d'or tellurifères. Enfin, il a été trouvé par *Zinken* dans le Harz, où il existe le plus abondamment combiné avec du plomb, du cuivre et du mercure. *Stromeyer* l'a rencontré combiné avec du soufre dans les produits volcaniques des îles Lipari, et *H. Rose* dans une espèce de cinabre de Saint-Onofre, au Mexique. On le trouve quelquefois dans l'acide sulfurique.

Quant à la manière d'obtenir ce métal, je vais décrire la méthode dont je me suis servi pour le retirer du dépôt briqueté qui recouvrait le sol de la chambre de plomb, dans l'ancienne fabrique d'acide sulfurique de Gripsholm, quand on y employait du soufre de Fahlun. Ce dépôt contient une certaine quantité de sélénium, mêlé avec beaucoup de soufre et pas moins de sept métaux, savoir, du mercure, du cuivre, de l'étain, du zinc, de l'arsenic, du fer, et du plomb. L'opération à l'aide de laquelle on le retire est, par conséquent, fort longue. On commence par faire digérer le dépôt pendant vingt-quatre à quarante-huit heures dans de l'eau régale, avec laquelle on en fait une bouillie claire. Lorsque le mélange commence à sentir la rave pourrie, il faut ajouter une nouvelle portion d'eau régale. Quand la digestion est achevée, la masse a perdu sa couleur rouge, due au sélénium, et le soufre qui ne s'est point dissous a une teinte verdâtre sale. On ajoute alors de l'eau, on filtre la liqueur, et on lave bien le soufre sur le filtre. La liqueur filtrée est précipitée par du gaz sulfide hydrique, qui en sépare le sélénium, accompagné du cuivre, de l'étain, de l'arsenic et du mercure. Le zinc et le fer restent en dissolution, et le plomb se trouve mêlé avec le soufre, à l'état de sulfate plombique insoluble. Le précipité qu'on obtient est d'un jaune sale.

On le redissout dans de l'eau régale concentrée, et on ne cesse de remettre le soufre non dissous en digestion avec de nouvelle eau régale, que quand il a acquis une teinte citrine pure ; la liqueur est évaporée jusqu'à ce qu'elle ait perdu la plus grande partie de l'acide qu'elle contient en excès. C'est alors un mélange de sulfate cuivrique, de chlorure stannique, de chlorure mercurique, d'un peu d'acide arsénique, et d'une très-grande quantité d'acide sélénieux. On mêle la liqueur par petites portions avec une dissolution de potasse caustique, qui précipite les oxydes cuivrique, stannique et mercurique. La liqueur alcaline est filtrée et évaporée à siccité, puis on fait rougir le résidu dans un creuset de platine, pour enlever les traces du mercure qui peuvent s'y trouver encore. Alors on réduit rapidement la masse calcinée en poudre, dans un mortier chaud ; on la mêle avec un poids égal au sien, ou un peu plus, de sel ammoniac également en poudre fine ; on introduit le mélange dans une cornue de verre, et on le chauffe à une chaleur graduellement augmentée. Il se dégage de l'ammoniac et de l'eau, qui contiennent un peu de sélénium en suspension, ce qui oblige à les recueillir dans un récipient ; et quand on augmente la chaleur, il se sublime du sélénium sous la forme d'un léger enduit noir ou brun. Si l'on chauffe le mélange lentement, il suffit de continuer l'opération jusqu'à ce qu'une portion de sel ammoniac se soit sublimée, parce qu'alors tout le sélénium est réduit.

La théorie de cette opération est que, parmi les sels potassiques mêlés avec le sel ammoniac, il n'y a que le sélénite qui soit décomposé et converti en sélénite ammoniac ; lequel, à une haute température, subit également une décomposition, dont le résultat est que l'hydrogène de l'ammoniac s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'acide sélénieux ; tandis que le sélénium se réduit, avec dégagement de gaz nitrogène, qui entraîne avec lui une partie de ce métal, à une température sous l'influence de laquelle il n'est point volatil.

On verse de l'eau sur la masse qui reste dans la cornue ; les sels sont dissous et le sélénium reste. Ce dernier peut alors être recueilli sur un filtre. On le lave bien, on le fait dessécher, et on le distille, à une température voisine de la chaleur rouge, dans une petite cornue de verre.

Le liquide ammoniacal qui passe à la distillation contient or-

dinairement un peu de sélénium. Il peut en être de même aussi de la dissolution des sels restés dans la cornue. On évapore l'ammoniaque, on mêle ces liquides, on fait chauffer le mélange jusqu'à ce qu'il bouille, et l'on y verse peu à peu de l'acide sulfureux aqueux, qui réduit le sélénium et le précipite en flocons noirs.

Plus tard, *Wöhler* a indiqué une méthode plus simple et d'une exécution plus prompte. On mêle le dépôt de sélénium lavé et desséché avec du nitre et moitié autant de carbonate potassique, et on projette le mélange successivement par petites portions dans un creuset chauffé au rouge : le soufre et le sélénium s'oxydent aux dépens de l'acide nitrique, et s'acidifient. Le résidu de la combustion est dissous dans de l'eau, sa dissolution filtrée, puis traitée par un excès d'acide chlorhydrique, et réduite par l'ébullition à un très-petit volume ; la liqueur est ensuite saturée par du gaz sulfureux, et enfin portée à l'ébullition : l'acide sulfureux se change, aux dépens de l'acide séléniqne, en acide sulfurique, et le sélénium, précipité sous forme d'une matière rouge floconneuse, se contracte pendant l'ébullition, et devient d'un gris foncé. L'opération est continuée jusqu'à ce que l'acide sulfureux ne précipite plus rien.

Le sélénium peut être, de la même manière, extrait des séléniures métalliques naturels. *Wöhler* a cependant indiqué encore une autre méthode pour traiter ces séléniures : le minéral est réduit en poudre ; cette poudre est traitée par de l'acide chlorhydrique étendu pour enlever les carbonates terreux, puis lavée et desséchée. Après cela, on la mêle avec exactement son poids de tartre carbonisé (flux noir) ; le mélange est introduit dans un creuset, et recouvert d'une couche de poudre de charbon. Le creuset garni de son couvercle est exposé, pendant une heure, à une chaleur rouge modérée. La masse refroidie est rapidement pulvérisée, puis portée sur un filtre sec et traitée par de l'eau bouillante privée d'air, dont on la maintient ensuite constamment couverte au moyen d'un flacon de lavage, jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus coloré. Par cette opération, la potasse se réduit à l'état de potassium, qui s'unit au sélénium, et sépare le métal (cuivre, plomb, argent) avec lequel le sélénium était combiné. L'eau dissout le séléniure potassique en formant une dissolution d'un rouge brun. Le métal reste sur le filtre, où il est mêlé avec un excès de charbon. Le liquide filtré est versé dans des capsules

plates, de manière à offrir à l'air une large surface : le potassium, s'oxydant aux dépens de l'air, se change en potasse, et le sélénium se sépare à la surface, où il forme une masse grise, semblable à du graphite, laquelle plonge de temps en temps. Dès que la liqueur est devenue limpide, le sélénium se trouve séparé. Il est ensuite lavé, desséché, et distillé dans une cornue de verre sur un bain de sable. Il reste d'ordinaire dans la cornue un peu de sélénium métallique, qui a été entraînée par le liquide alcalin. La liqueur incolore d'où le sélénium s'est déposé, peut contenir une petite quantité de sélénite potassique; on en retire le sélénium en neutralisant l'alcali par de l'acide sulfurique étendu, et en faisant arriver du gaz sulfureux dans la liqueur qu'on fait ensuite bouillir. Cependant, on n'obtient ainsi qu'une quantité de résidu généralement très-peu considérable.

Une méthode fort simple pour séparer le sélénium du sulfure de sélénium, consiste à dissoudre celui-ci dans de la potasse caustique, qui laisse les séléniures non dissous, si le sulfure contient d'autres métaux. On filtre la dissolution, et on la laisse digérer pendant quelque temps dans un vaisseau ouvert. Le potassium et le soufre s'oxydent, et le sélénium se précipite peu à peu, sous la forme d'une poudre noire ou d'un brun foncé. Quand la liqueur contient plus de soufre qu'il ne peut s'en combiner avec la potasse, à l'état d'acide hyposulfureux, il ne s'en précipite cependant point avec le sélénium; car tant qu'il reste de ce dernier dans la dissolution, celui-ci ne contient pas de persulfure de potassium. Ce n'est qu'après la précipitation du sélénium que celui-ci se forme, par l'action de l'air; et c'est seulement lorsque tout le potassium est converti en persulfure, qu'il commence à se déposer du soufre. Si, au contraire, la dissolution contient un excès de potasse, il faut attendre jusqu'à ce que tout le soufre soit acidifié, et alors seulement il commence à se précipiter du sélénium.

Le sélénium est, relativement à ses propriétés chimiques, un des corps les plus intéressants que l'on connaisse. Les chimistes ont donc le plus grand intérêt à pouvoir s'en procurer. On l'extrait maintenant en grand, pour les besoins du commerce, des minerais d'argent sélénifères, dans la fonderie Guillaume (Wilhelmshütte) au Harz, et on le livre au commerce sous la forme de cylindres de la grosseur d'un tuyau de plume et de la longueur de trois pouces.

Le sélénium métallique possède les propriétés suivantes :

Quand il se refroidit, après avoir été distillé, il prend une surface miroitante, de couleur foncée, tirant sur le brun rougeâtre, avec un éclat métallique qui ressemble assez à celui de l'hématine polie. Sa cassure est conchoïde, vitreuse, d'un gris plombé, et douée de l'éclat métallique. Lorsqu'on le laisse refroidir très-lentement après l'avoir fondu, sa surface devient inégale, grenue, d'un gris plombé, et cesse d'être miroitante. Sa cassure est à grain fin, mate, et la masse ressemble parfaitement à un fragment de cobalt métallique. La fusion, suivie d'un prompt refroidissement, détruit cette apparence, et donne au sélénium les caractères extérieurs que j'ai indiqués d'abord. Ce métal a peu de tendance à prendre une forme cristalline. Quand il se dépose lentement d'une dissolution de sélénydhydrate ammonique, il se forme à la surface du liquide une couche métallique mince, dont la partie supérieure est unie et d'un gris plombé clair, tandis que la partie inférieure est d'un gris foncé et micacée. L'une et l'autre, examinées à la loupe, présentent une texture cristalline, qui, dans la première, est irrégulière; mais, sur la face inférieure, on aperçoit assez distinctement des facettes brillantes, carrées et à angles droits, qui ressemblent à des côtés de cubes ou de parallépipèdes. Le sélénium cristallise aussi, au sein même de la liqueur, sur les parois du vase, à mesure que le sel est décomposé par l'action de l'air, et produit une végétation dendritique de cristaux prismatiques terminés en pointe, dans lesquels on ne peut cependant point distinguer de forme déterminée.

La couleur de ce corps est très-variable. J'ai déjà dit que sa surface refroidie promptement est foncée et tirant sur le brun, tandis que sa cassure est grise. Précipité à froid d'une dissolution étendue, soit par du zinc, soit par de l'acide sulfureux, il est rouge de cinabre. Si l'on fait bouillir le précipité rouge, il prend une couleur noire, s'agglomère et devient plus pesant. Lorsqu'on mêle une dissolution étendue d'acide sélénieux dans l'eau avec de l'acide sulfureux ou du sulfite ammonique, dans un flacon de verre rempli à moitié, et qu'on expose le mélange à la clarté du jour, la surface du liquide se couvre, par l'action réductrice de l'acide sulfureux, d'une mince pellicule brillante, qui, au bout de quelques jours, acquiert une couleur jaune d'or et un éclat métallique parfait. Cette pellicule, reçue sur du papier ou sur du verre, res-

semble à de la dorure pâle, semblable à celle qu'on obtiendrait en appliquant une feuille d'or faux sur le corps.

Quand on réduit le sélénium en poudre, celle-ci devient d'un rouge foncé; mais elle a beaucoup de tendance à s'agglomérer sur quelques points : le frottement du pilon lui donne du poli et la rend grise, comme il arrive quand on pulvérise le bismuth et l'antimoine. Le sélénium en couches minces est transparent, et doué d'une belle couleur rouge de rubis foncée. Il se ramollit à la chaleur, devient demi-fluide à $+ 100$ degrés, et entre en pleine fusion à quelques degrés au-dessus. Il reste longtemps mou en se refroidissant, et peut alors, comme la cire d'Espagne, être tiré en longs fils minces et très-flexibles, qui, lorsqu'on les aplatit un peu, en ayant soin de les conserver minces, montrent mieux que toute autre forme la transparence du sélénium. Ces fils sont, à la lumière réfléchie, gris et doués de l'éclat métallique; vus à travers le jour, transparents et d'un rouge de rubis. En versant le sélénium fondu sur une glace d'où, après le refroidissement, il peut être facilement détaché, on lui donne une surface polie qui, d'après l'observation de *Marx*, possède la propriété de réfléchir et de polariser la lumière bien plus fortement que le soufre, et se rapproche, sous ce rapport, du diamant.

Si l'on chauffe du sélénium, presque jusqu'au rouge, dans un appareil distillatoire, il entre en ébullition et se convertit en un gaz de couleur jaune, moins foncée que celle du soufre gazeux, mais plus que celle du chlore. Ce gaz se condense, dans le col de la cornue, en gouttes noires, qui se réunissent, de même absolument qu'il arrive lorsqu'on distille du mercure.

Quand on chauffe du sélénium à l'air libre, ou dans de larges vaisseaux, dans lesquels son gaz est refroidi et condensé par l'air qui pénètre du dehors, il se dépose sous la forme d'une poudre ayant la couleur rouge du cinabre, et forme une masse analogue aux fleurs de soufre. Avant de se déposer, il ressemble à une fumée rouge, qui ne porte pas d'odeur sensible. L'odeur de raifort ne commence à se faire sentir que quand la chaleur s'est assez élevée pour produire l'oxydation.

Le sélénium n'est point conducteur du calorique. On peut le tenir entre les doigts, et, à quelques lignes de distance, le faire fondre à la flamme d'une bougie, sans sentir la chaleur. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, $\approx 0,0837$; suivant *de la Rive* et

F. Marcat, = 0,0834. Il n'est point non plus conducteur de l'électricité. En mettant un morceau de ce corps, long d'un pouce, sur une ligne de diamètre, en contact avec le conducteur d'une machine électrique, j'obtins des étincelles longues de neuf lignes toutes les fois que j'approchai du conducteur un excitateur à boule de laiton. Ce même morceau de sélénium ne déchargea l'électricité d'une bouteille de Leyde qu'avec un long sifflement; et lorsque la charge était forte, une étincelle courait à la surface du sélénium et opérait la décharge. Mais quand il y avait quelque voie plus courte que la surface du sélénium, l'étincelle la prenait toujours, même lorsque la différence se réduisait à peu de chose. Ainsi donc, la décharge électrique paraît ne point être facilitée par le passage de l'étincelle sur la surface du sélénium, comme il arrive avec l'eau, le papier doré et plusieurs autres substances. Je n'ai pas pu, en frottant le sélénium, obtenir des traces d'électricité assez sensibles pour m'autoriser à le mettre au nombre des corps idioélectriques. Cependant, d'après *de Bonsdorff*, il devient idioélectrique par le frottement dans de l'air très-sec.

Le sélénium n'est point dur. Il est rayé par le couteau, il est cassant comme du verre, et facile à pulvériser.

J'ai trouvé son poids spécifique variant entre 4,3 et 4,32. Au reste, il est difficile de le déterminer, parce que ce corps est sujet à contenir des bulles dans son intérieur. Un refroidissement lent et une cassure grenue n'influent point sur sa densité. Sous forme de gaz, son poids spécifique, calculé d'après le poids atomique, est = 5,46613.

D'après *Magnus*, le sélénium se dissout, avec une belle couleur verte, dans l'acide sulfurique aqueux concentré, sans que celui-ci se décompose ni que lui-même s'oxyde. L'eau le précipite en rouge de la dissolution. Cette solubilité explique comment il peut s'en trouver dans l'acide sulfurique du commerce. Quand on prépare de l'acide chlorhydrique avec de l'acide sulfurique sélé-nifère, on obtient un acide chlorhydrique tirant un peu sur le jaune et contenant du sélénium, qui se dépose peu à peu, sous la forme d'une poudre rouge, mais pas en totalité. Suivant *Fischer*, l'argent est un réactif très-sensible pour le sélénium dans cette sorte de dissolution, parce que la moindre trace de sélénium noircit sa surface. Le sélénium se dissout aussi dans l'acide nitrique, mais en s'oxydant, comme je le dirai plus loin.

L'atome du sélénium pèse 494,583, et il est exprimé par le symbole Se; dans les cas où il entre comme corps basigène dans une combinaison, on le désigne au moyen d'une barre placée au-dessus du symbole du radical; par exemple, séléniure potassique, $\overline{\text{K}}$.

Combinaisons du sélénium avec l'oxygène. Le sélénium a une faible affinité pour l'oxygène. Lorsqu'on le chauffe à l'air, sans qu'il soit en contact avec un corps en combustion, il se volatilise et n'éprouve aucune oxydation; mais quand il vient à être touché par la flamme, il communique aux bords de celle-ci une belle couleur d'un bleu azuré pur, et répand, en se volatilisant, une forte odeur de raifort, qui, quand elle est très-concentrée, tient en même temps un peu de celle du chou pourri. Le principe odorant est un oxyde sélénié gazeux. Le sélénium peut être enflammé dans le gaz oxygène, et donne alors naissance à l'acide séléniéux.

1° *Oxyde sélénié.* Quand on chauffe du sélénium dans une fiole pleine d'air atmosphérique, il s'oxyde en partie, sans cependant brûler, et l'air contenu dans la fiole acquiert une forte odeur de raifort. Si on lave cet air avec un peu d'eau, celle-ci prend l'odeur du gaz, avec la propriété de rougir faiblement le papier de tournesol, et d'être précipitée en jaune par le gaz sulfide hydrique. Ces dernières propriétés dépendent cependant d'une certaine quantité d'acide séléniéux qui s'y trouve contenue; car lorsqu'on agite le gaz dans la bouteille avec de nouvelle eau, celle-ci prend son odeur, mais sans rougir le tournesol, ni pouvoir être précipitée par le sulfide hydrique. Du reste, l'oxyde sélénié n'est soluble dans l'eau qu'à un très-faible degré, et ne lui communique point de saveur. Lorsqu'on dissout du sulfure de sélénium dans de l'eau régale, de manière que l'acide nitrique soit décomposé avant la fin de la dissolution, le gaz oxyde sélénié se dégage, pendant que l'acide séléniéux est réduit par le soufre: la liqueur devient entièrement trouble et rouge, ce qui est dû à du sélénium réduit, et l'odeur de raifort se manifeste. En faisant chauffer un mélange d'acide séléniéux et de sélénium, on obtient aussi une certaine quantité de ce gaz; mais la presque totalité se sublime sans éprouver aucun changement. Je n'ai point essayé de faire passer le mélange à travers un tube rouge, moyen à l'aide duquel la décomposition serait probablement plus complète.

L'oxyde sélénique dirigé, sous forme de gaz, à travers des solutions d'alcalis caustiques, leur communique l'odeur de raifort; mais il n'est pas absorbé en plus grande proportion par ces corps que par l'eau, et n'altère point les couleurs végétales. Il appartient donc à la classe des sousoxydes.

2° *Acide sélénieux.* Quand on fait chauffer du sélénium dans un récipient plein de gaz oxygène, il se volatilise sans prendre feu, et le gaz oxygène acquiert l'odeur de raifort, comme il arrive lorsqu'on fait l'expérience dans l'air atmosphérique. Mais si l'on chauffe le sélénium dans une petite boule de verre, par exemple, du diamètre d'un pouce (1), à travers laquelle on fasse passer lentement un courant de gaz oxygène, alors il s'enflamme précisément au moment où il entre en ébullition, et brûle avec une flamme peu éclatante, blanche à la base, mais d'un vert bleuâtre sur les bords et à la pointe; dans ce cas, il se forme de l'acide sélénieux qui se sublime. Le sélénium brûle alors, sans laisser de résidu. Cependant le gaz excédant qu'on fait passer dans la boule acquiert aussi l'odeur de raifort dans cette occasion.

Si l'on verse de l'acide nitrique sur du sélénium et qu'on fasse chauffer le mélange, le métal se dissout d'une manière assez vive; mais, à froid, ces deux corps agissent peu l'un sur l'autre. Le sélénium s'agglomère pendant la dissolution. Quand on l'a employé à l'état de poudre, et que la liqueur, qu'on fait bouillir, est concentrée, le sélénium fond vers la fin de l'opération, et produit ainsi une goutte noire, que le dégagement de gaz maintient à la surface du liquide.

Lorsqu'on laisse refroidir lentement la liqueur acide saturée, elle donne de gros cristaux prismatiques, qui sont striés en long, et qui ressemblent au nitre. Ces cristaux sont de l'acide sélénieux aqueux.

Si l'on dissout du sélénium dans de l'eau régale, la dissolution s'opère d'une manière plus rapide, mais on obtient le même acide; et il n'est pas possible de porter, par ce moyen, le sélénium à un plus haut degré d'oxydation. On ne parvient même point à ce dernier but en mêlant l'acide sélénieux avec de l'acide sulfurique et du suroxyde manganique; mais il se dégage alors du gaz oxygène, et l'on obtient du sulfate et du sélénite manganoux. Si l'on évapore dans une cornue la dissolution acide contenant

(1) Vingt-sept millimètres. (*Note du traducteur.*)

l'acide sélénieux, l'acidē nitrique s'échappe avec le chlore, et l'acide sélénieux reste sous la forme d'une masse saline blanche, qui commence à se sublimer quand on continue à chauffer la cornue. Cette masse n'entre point en fusion, elle ne fait que se contracter un peu dans les points où elle est touchée par la chaleur ; après quoi elle se convertit en gaz. Je n'ai pas pu déterminer la température à laquelle cette volatilisation s'effectue ; mais elle est de quelques degrés inférieure à la chaleur nécessaire pour la distillation de l'acide sulfurique : si donc on chauffe à la fois de l'acide sélénieux et de l'acide sulfurique, le premier se sublimerait d'abord ; mais l'acide sulfurique commencerait à se réduire en vapeur avant que cette sublimation soit achevée. L'acide sélénieux converti en gaz a une couleur jaune foncée, un peu plus pâle que celle du gaz sélénium lui-même, et on ne peut pas le distinguer du chlore gazeux, quant à l'apparence.

Le gaz acide sélénieux se condense, dans les parties les moins chaudes de l'appareil, en longues aiguilles quadrilatères, qui, dans une cornue de quelque capacité, peuvent acquérir une longueur de plusieurs pouces. Si l'on maintient la partie de l'appareil dans laquelle il se condense, à une chaleur assez forte, il s'y dépose sous forme d'une croûte épaisse, à demi fondue et demi-transparente. C'est là l'acide sélénieux anhydre.

Immédiatement après qu'on l'a retiré de l'appareil, l'acide sélénieux est doué d'un éclat et d'un aspect particuliers. Mais si on les laisse à l'air libre, la surface des cristaux prend un aspect mat, et ils deviennent adhérents les uns aux autres, sans toutefois s'humecter. Cet effet paraît tenir à ce que l'acide passe à l'état aqueux, en absorbant l'humidité de l'air, absolument comme il arrive à l'acide borique fondu. Il est même difficile de peser assez vite cet acide pour qu'il n'attire pas, pendant l'opération, une quantité d'eau capable de rendre le résultat inexact. Si on le fait chauffer ensuite, l'eau se volatilise longtemps avant la sublimation de l'acide. Celui-ci a une saveur acide franche, qui laisse un sentiment de chaleur brûlante sur la langue. Réduit à l'état de gaz, il a l'odeur générale et piquante des acides, sans posséder, sous ce rapport, rien de particulier qui le distingue des autres. Il est très-soluble dans l'eau, et se dissout presque en toutes proportions dans l'eau bouillante. Sa dissolution saturée et bouillante cristallise en petits grains par un refroidissement rapide. Refroidie moins

promptement, elle dépose de l'acide sélénieux aqueux sous forme de prismes striés. Desséchée lentement, elle présente une multitude de figures étoilées, à rayons convergents.

L'acide sélénieux se dissout aussi dans l'alcool, et en grande quantité. Quand on distille une dissolution alcoolique concentrée, un peu de sélénium se réduit, et le produit a une odeur éthérée sensible, qui tient le milieu entre celles de l'éther sulfurique et de l'éther nitrique; cependant, le produit que j'ai obtenu dans mes expériences contenait toujours si peu d'éther, qu'en le saturant avec du chlorure calcique, il ne s'en séparait point. De l'acide sélénieux restait dans la cornue sous forme solide. Si l'on mêle la dissolution d'acide sélénieux dans l'alcool avec de l'acide sulfurique, et qu'on distille le mélange, il passe de l'alcool chargé d'une substance volatile qui exhale une odeur insupportable, et il se réduit une quantité considérable de sélénium. L'odeur insupportable du produit de la distillation m'a empêché de l'examiner. C'est probablement le résultat d'une combinaison de sélénium avec un radical composé, tel que l'éthyle ou l'élayle. D'ailleurs, il ne se forme pas en égale quantité dans toutes les opérations.

L'acide sélénieux est très-facile à réduire, tant par la voie humide que par la voie sèche. Si l'on mêle une dissolution de cet acide avec de l'acide chlorhydrique, elle n'en éprouve aucune altération, et il ne se forme point de chlore. Quand on met dans la dissolution un morceau de zinc ou de fer poli, ce morceau se couvre sur-le-champ d'une couleur cuivreuse, et du sélénium se précipite peu à peu en flocons rouges, bruns, ou d'un gris noirâtre, suivant que le précipité s'est opéré à une température plus ou moins élevée. Si l'on mêle l'acide sélénieux liquide avec de l'acide sulfurique, et qu'on plonge un morceau de zinc dans la liqueur, la précipitation n'a lieu qu'avec beaucoup de lenteur, et le précipité contient un peu de soufre. Si la liqueur tient de l'arsenic en dissolution, le précipité ne s'opère qu'avec une lenteur extrême. Le sélénium précipité sur du fer laisse ordinairement une certaine quantité de séléniure de fer, quand on le soumet à la distillation. D'après *Fischer*, le sélénium est précipité par l'argent et par tous les métaux qui précipitent l'argent. Mais cet effet n'a lieu qu'avec l'acide sélénieux, et non avec l'acide sélénié.

La meilleure manière de précipiter le sélénium de l'acide sélénieux ou des sélérites, consiste à verser un acide dans la liqueur,

et à y ajouter ensuite du sulfite ammonique : l'acide sulfureux ainsi développé commence, au bout de quelque temps, à réduire le sélénium. La liqueur est d'abord claire, puis elle devient jaune, se trouble, prend ensuite une teinte rouge de cinabre, et dépose des flocons rouges au bout de douze heures. Cependant le sélénium ne se précipite point entièrement à froid; pour le précipiter aussi complètement que possible, il faut faire bouillir la liqueur et prolonger l'ébullition pendant une demi-heure, en ajoutant de temps en temps du sulfite ammonique. Le précipité qui se forme pendant l'ébullition est d'un gris foncé, presque noir.

Si la liqueur que l'on se propose de précipiter par l'acide sulfureux contient de l'acide nitrique, on obtient bien un précipité, mais la plus grande partie reste dans la dissolution, jusqu'à ce que l'acide nitrique ait été décomposé par l'acide sulfureux. En pareil cas, ce qu'il y a de mieux à faire est de verser de l'acide chlorhydrique dans la liqueur et de l'évaporer avec précaution, afin que l'acide nitrique soit décomposé et volatilisé, et qu'après avoir redissous le sel sec, on puisse le précipiter par l'acide sulfureux.

J'ai déjà dit que quand on sature l'acide sélénieux par la potasse, qu'on mêle le sélénite avec du sel ammoniac, et qu'on fait chauffer le mélange, il se forme du sélénite ammonique, qui est décomposé par la chaleur, et qui laisse du sélénium. Mais on perd toujours, dans cette opération, un peu de sélénium, qui passe à l'état d'acide, avec le liquide distillé, dans le récipient; et il arrive quelquefois que la couche supérieure du sel restant dans la cornue contient de l'acide sélénieux non décomposé, en sorte que la dissolution de cette masse saline donne, quand on la fait bouillir, un précipité par l'acide sulfureux. J'ai toujours remarqué aussi que pendant cette réduction il se forme un gaz sélénifère, qui est décomposé par l'air dans le récipient, et qui dépose du sélénium tant à la surface du liquide que sur la paroi interne du vase. Ce gaz est probablement du sélénide hydrique. La quantité en est, dans tous les cas, peu considérable. Si le sel que l'on se propose de réduire de cette manière contient de l'arsenic, un peu de ce dernier se trouvera combiné avec le sélénium, et les gaz qui se dégagent pendant la réduction auront une forte odeur alliécée.

L'acide sélénique a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Sélénium.	71,21	1
Oxygène.	28,79	2

Poids atomique, = 694,583; formule, = SeO^2 ou $\ddot{\text{S}}\text{e}$. Sa capacité de saturation est = 14,395, ou $\frac{1}{2}$ de son oxygène. L'acide hydraté se compose de 86,063 acide sélénieux, et de 13,937 d'eau, = $\ddot{\text{S}}\text{eH}$.

L'acide sélénieux est un acide assez fort. Il enlève l'oxyde argentinique à l'acide nitrique, et l'oxyde plombique tant à l'acide nitrique qu'à la dissolution de chlorure plombique. Étant moins volatil que l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique, il les déplace de leurs combinaisons avec des bases fortes; mais il est déplacé à son tour par les acides sulfurique, phosphorique, arsénique et borique, qui sont plus fixes que lui. En général, il paraît se rapprocher de l'acide arsénique, ou peut-être venir un peu après lui, sous le rapport des affinités.

3° *Acide séléinique*. Cet acide a été découvert par *Mitscherlich* en 1827. Dans mes recherches sur le sélénium, je n'avais trouvé que le précédent, auquel je donnais alors le nom d'*acide séléinique*. Il est donc important de faire remarquer que tout ce qui a été appelé *acide séléinique* jusqu'en 1827, est sans exception de l'*acide sélénieux*.

L'acide séléinique ne se forme que par la voie sèche, en faisant détoner du sélénium ou un séléniure, par exemple celui du plomb ou le sélénite potassique ou sodique, avec du nitre. Il faut avoir soin que le sélénium dont on se sert soit parfaitement exempt de soufre, parce que l'acide séléinique et l'acide sulfurique, ainsi que leurs sels, ne sauraient être distingués les uns des autres. On mêle très-intimement une partie de sélénium avec trois parties de nitre, et l'on fait détoner le mélange par petites portions, l'une après l'autre, dans un creuset chauffé. La masse qui reste contient du séléniate potassique; elle est dissoute, et la dissolution est traitée par du nitrate plombique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Si le sélénium n'est pas exempt de soufre, on le dissout dans l'acide nitrique, on étend la dissolution d'eau, et on la précipite par du nitrate barytique tant qu'il se forme un précipité de sulfate barytique; on filtre la liqueur, on la sature par du carbonate sodique ou potassique, on l'évapore, et on en sépare, par le filtre, le précipité de carbonate barytique; on y mêle un peu de nitre, on évapore le liquide à siccité, et on calcine doucement le résidu: l'acide sélénieux se convertit par là

en acide sélénique. Le sel redissous est précipité par du nitrate plombique, et le précipité est bien lavé. On peut aussi changer le sélénite potassique en séléniate, en ajoutant à la dissolution du sel une fois autant de potasse caustique qu'il en renferme déjà, et en y faisant arriver du gaz chlore jusqu'à saturation complète; on obtient ainsi un mélange de chlorure de potassium et de sélénite potassique, qu'on précipite par une dissolution chaude de chlorure plombique. On lave bien le séléniate plombique précipité, puis on le délaye dans de l'eau, et l'on fait passer du gaz sulfure hydrique à travers le mélange. Il se forme de cette manière du sulfure plombique, et l'acide sélénique se dissout dans la liqueur. La dissolution est filtrée, et on la fait bouillir, pour en chasser l'excès de sulfure hydrique; après quoi on concentre l'acide par l'évaporation. Quand, pendant l'ébullition, la température de l'acide est arrivée à + 280 degrés, il a acquis le plus grand degré de concentration qu'il puisse prendre sans se décomposer. Si l'on prolonge alors l'évaporation, la température monte jusqu'à + 290 degrés, et l'acide se transforme d'une manière très-rapide en acide sélénieux, avec dégagement de gaz oxygène.

Le chlore change en acide sélénique le sélénium très-divisé, aussi bien que l'acide sélénieux; il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique, qui n'agit pas à froid sur la composition de l'acide sélénique. Mais quand on fait bouillir le mélange dissous, il se dégage du chlore, et l'acide sélénique se réduit à l'état d'acide sélénieux.

L'acide sélénique, à son plus haut degré de concentration, a pour poids spécifique 2,60. On peut le porter à 2,625; mais alors il contient beaucoup d'acide sélénieux. L'acide sélénique a la consistance de l'acide sulfurique; il est incolore, âcre et caustique comme lui. Il s'échauffe avec l'eau, autant que l'acide sulfurique, et attire peu à peu l'humidité de l'air. On ne le connaît point à l'état anhydre; à 2,6 de poids spécifique, il contient environ 16 pour cent d'eau; l'acide aqueux n'en doit contenir que 12,4 pour cent. Le zinc et le fer sont dissous par cet acide, avec dégagement de gaz hydrogène. Avec le secours de la chaleur, il dissout le cuivre et même l'or, opération pendant laquelle il se convertit partiellement en acide sélénieux. Mais il ne dissout point le platine. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il se décompose; du chlore et de l'acide sélénieux sont produits, et il se forme une sorte d'eau régale, qui dissout tant le platine que l'or. Au con-

traire, il n'est décomposé ni par l'acide sulfureux, ni par le sulfide hydrique. Pour en précipiter le sélénium au moyen de l'acide sulfureux, il faut commencer par le faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de chlore; après quoi on ajoute l'acide sulfureux.

L'acide séléniqne a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Sélénium.....	62,24	1
Oxygène.....	37,76	3

Poids atomique, = 794,583; formule, = SeO_3 ou Se . Sa capacité de saturation est de 12,59, c'est-à-dire, du tiers de la quantité d'oxygène qu'il contient. Cet acide le cède un peu à l'acide sulfurique par rapport aux affinités avec les bases salifiables; de manière que, par exemple, le séléniate barytique peut être décomposé en grande partie, mais non entièrement, par l'acide sulfurique. Ses combinaisons avec les bases ressemblent tellement aux sulfates correspondants, pour la forme cristalline, la couleur et les caractères extérieurs, qu'on ne saurait les en distinguer que par la propriété qu'ont les séléniates de détoner avec le charbon chauffé au rouge, et de donner naissance à un dégagement de chlore quand on les fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique. Lorsque l'acide séléniqne et l'acide sulfurique se trouvent mêlés ensemble, on parvient à les séparer en les saturant avec de la potasse, mêlant le sel desséché avec du sel ammoniac, et faisant chauffer le mélange; de cette manière, l'ammoniaque décompose l'acide séléniqne et le réduit en sélénium.

S'agit-il de séparer quantitativement le sélénium et le soufre, on les acidifie, selon les circonstances, avec du salpêtre ou avec du chlore; on précipite au moyen du chlorure barytique, on lave bien le sulfate et le séléniate barytique précipités, on calcine le mélange, on le pèse, et, après l'avoir introduit dans une boule de verre, on le chauffe, au-dessus de la lampe à esprit-de-vin, dans un courant de gaz hydrogène (tome I, pl. I, fig. 13), jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau. Le gaz hydrogène réduit le séléniate barytique en sélénium barytique avec une telle facilité, que souvent la masse paraît prendre feu et brûler dans le gaz hydrogène, parce que ce gaz se combine avec l'oxygène du sel; le sulfate barytique reste au contraire intact. On laisse refroidir la masse sans interrompre le courant de gaz hydrogène; après quoi le sélénium

barytique est facilement dissous par l'acide chlorhydrique étendu, qu'on doit avoir récemment privé d'air atmosphérique au moyen de l'ébullition. Le sulfate barytique ne se dissout pas. En comparant le poids de ce sel avec celui du mélange avant la réduction, on trouve également la quantité du séléniate barytique.

Séléniure hydrique (acide sélénydrique). Quand on fait fondre du sélénium avec du potassium, et qu'on verse de l'eau sur la masse, elle se dissout sans nul dégagement de gaz, et donne une liqueur d'un rouge foncé, qui est du séléniure de potassium. Si l'on mêle cette liqueur avec de l'acide chlorhydrique, il se précipite une certaine quantité de sélénium, et la liqueur acquiert une odeur de sulfure hydrique; mais il ne se fait point d'effervescence si la dissolution n'est pas très-concentrée.

Quand, au lieu de mettre le séléniure de potassium dans de l'eau, on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique dans un appareil distillatoire, la masse se gonfle et prend une couleur rouge; il se sépare beaucoup de sélénium en flocons légers, et du gaz séléniure hydrique se dégage. On obtient aussi ce gaz en dissolvant du séléniure ferreux dans de l'acide chlorhydrique. La meilleure méthode de préparer ce gaz pour des expériences en petit, consiste à réduire le séléniure phosphorique en poudre grossière, et à le faire digérer avec de l'eau bouillie (privée d'air) dans un petit appareil à dégagement de gaz, qui en soit complètement rempli, de manière qu'il n'y reste plus d'air. Le phosphore se change alors, aux dépens de l'eau, en acide phosphorique, pendant qu'il se dégage du gaz séléniure hydrique. L'eau qui d'abord est expulsée par le gaz, de même que le gaz qui est entraîné par l'eau et qu'on ne recueille pas, sont conduits dans une dissolution de sulfate cuivrique: il se précipite aussitôt du séléniure cuivrique, ce qui remplit le double but de ne pas faire perdre de sélénium, et d'éviter l'inspiration dangereuse du gaz. Si on reçoit ce gaz sur de l'eau bouillie, celle-ci s'en sature peu à peu complètement. Lorsqu'on le reçoit sur le mercure, il s'y décompose peu à peu, quoique lentement. Le gaz est incolore; et s'il est mêlé de beaucoup d'air atmosphérique, il présente une odeur tellement semblable à celle du sulfure hydrique, qu'il est difficile de l'en distinguer: mais lorsqu'on respire ce gaz dans un état plus concentré, on remarque une différence dans l'odeur; ce n'est plus alors, à vrai dire, une odeur; c'est la sensation d'une douleur brûlante

qu'on éprouve dans le nez, qu'on dirait irrité par un pinceau de pointes d'aiguilles fines. Il est dangereux à respirer; et la membrane muqueuse des fosses nasales, même après n'en avoir été frappée que d'une quantité insignifiante, est bientôt atteinte de sécheresse; la conjonctive même s'injecte, et les yeux rougissent. En manipulant ce gaz, il faut donc se garder d'en respirer les moindres traces. Ce gaz produit sur la trachée-artère et les organes respiratoires les effets les plus violents, qui, à ce qu'il paraît, peuvent facilement devenir dangereux. En agissant sur l'organe olfactif, il fait d'abord naître une odeur parfaitement semblable à celle du gaz sulfide hydrique; mais à peine a-t-on perçu cette odeur, qu'on éprouve surtout les points des fosses nasales, frappés par le gaz, une sensation douloureuse de picotement et de constriction. Cette sensation rappelle assez celle que produit le gaz fluoride silicique, mais elle est infiniment plus vive. Les yeux deviennent instantanément rouges; l'odorat disparaît complètement. Dans la première expérience que je fis pour apprécier l'odeur de ce gaz, après n'avoir inspiré par l'une des narines qu'une bulle de gaz de la grosseur d'un pois, je perdis tellement la faculté olfactive pour plusieurs heures, que je pouvais flairer l'ammoniaque la plus concentrée sans éprouver la moindre sensation. L'odorat se rétablit au bout de cinq à six heures, mais il resta un coryza violent et incommode, qui dura 14 jours. La cause de ces effets tenaces réside en ce que le sélénide hydrique se décompose avec une facilité extrême, par l'air qui se trouve en contact avec la membrane muqueuse du nez et des organes respiratoires: le sélénium se précipite, et s'y fixe aussi solidement que les matières colorantes sur les étoffes; et les symptômes du coryza ne cessent que lorsque la matière étrangère, fixée sur la membrane muqueuse, est complètement éloignée, ce qui ne s'effectue que très-lentement.

L'eau qui dissout du sélénide hydrique n'acquiert point de couleur par là; mais, au bout de quelque temps, il s'y manifeste un léger trouble rougeâtre, paraissant provenir d'une certaine quantité de sélénium que l'air, dont l'eau s'est chargée, a mis à nu en décomposant le gaz sélénide hydrique. L'eau chargée de ce dernier gaz a une saveur hépatique, rougit le papier de tournesol, teint la peau en brun rouge, et y produit une tache qu'on ne peut point enlever par le lavage. Exposée à l'air, elle se trouble peu à peu de haut en bas, se colore en rouge, et dépose du sé-

lénium en flocons légers. L'acide nitrique qu'on y verse en petite quantité ne décompose pas le sélénide hydrique, et, dans mes expériences, l'eau conserva encore la propriété de précipiter les sels métalliques douze heures après que j'y eus ajouté cet acide. Le gaz sélénide hydrique ne se dégage pas aussi facilement de l'eau que le sulfide hydrique, et de là vient qu'il lui communique une odeur beaucoup moins forte que ce dernier. Une eau qui en contient la moitié de son volume n'a qu'une très-faible odeur. Du reste, je n'ai point déterminé jusqu'à quel degré il y est soluble; mais il paraît résulter de ce qui précède que l'eau en prend davantage qu'elle ne dissout de sulfide hydrique.

Tous les sels métalliques, même ceux de zinc et de fer, quand ils sont neutres, sont précipités par une dissolution de gaz sélénide hydrique. Les précipités sont en général noirs ou d'un brun foncé, et susceptibles d'acquérir l'éclat métallique quand on les frotte avec de l'hématine polie. Il faut pourtant excepter ceux de zinc, de manganèse et de cérium, qui sont couleur de chair.

Le gaz sélénide hydrique est plus facilement décomposé que le sulfide hydrique par l'action réunie de l'air et de l'eau. Quand on le met en contact avec un corps humide, il est absorbé de suite par l'eau de ce corps; et au bout de quelques instants il donne une couleur rouge de cinabre, en même temps que l'hydrogène s'oxyde à l'air. Le sélénium qui se dépose dans cette circonstance pénètre tellement dans les corps poreux, surtout ceux d'origine organique, qu'on ne peut plus l'en séparer par des moyens mécaniques. Un morceau de papier mouillé s'imbibe de cette couleur rouge; elle pénètre un peu dans un morceau de bois mouillé, et j'ai même remarqué qu'un morceau d'un tube mince de caoutchouc, dont je m'étais servi dans une expérience ayant pour but d'obtenir du gaz sélénide hydrique, était devenu rouge dans toute sa masse, à la fin de l'opération.

Le sélénide hydrique se combine avec les séléniures métalliques, savoir, le séléniure potassique, le séléniure ammonique, etc. Nous donnons à ces sels le nom de *sélénhydrates*. Les dissolutions de ces sels dans l'eau sont incolores, mais elles rougissent à l'air, parce que l'hydrogène du sélénide hydrique s'oxyde, et qu'il se forme un séléniure métallique contenant une proportion double de sélénium, absolument comme il arrive à l'égard des sulfhydrates.

Le sélénide hydrique a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Sélénium.....	97,56	1
Hydrogène.....	2,44	2

Poids atomique, = 507,06; formule, = HSe ou $\overline{\text{H}}$. Le gaz est formé de 1 volume de sélénium et de 2 volumes d'hydrogène, condensés en 2 volumes; et son poids spécifique est, d'après le calcul, = 3,421.

Sulfure de sélénium. Le sélénium peut se combiner en toutes proportions avec le soufre. Une petite quantité de soufre, un pour cent, par exemple, le rend plus fusible, plus rouge et transparent. Tant que le mélange reste chaud, il est opaque, noir et peu coulant. En se refroidissant il forme, comme le soufre, un liquide moins épais; il devient en même temps d'un rouge foncé et transparent, et conserve ces deux qualités après le refroidissement. Quand, au contraire, on mêle cent parties de soufre avec une de sélénium, ces deux corps se combinent parfaitement ensemble, et le soufre acquiert une couleur orangée sale. Des quantités peu considérables de soufre qu'on mêle au sulfure de sélénium, ne diminuent pas sa transparence après le refroidissement, mais lui donnent une teinte plus pâle. Quand on y ajoute beaucoup de soufre, il devient opaque.

Le sulfide sélénieux s'obtient en faisant fondre ensemble 1 atome de sélénium et 2 atomes de soufre, ou en faisant arriver dans une dissolution d'acide sélénieux un courant de sulfide hydrique. Pendant l'opération la liqueur se trouble, et prend une belle couleur citrine; mais le sulfure de sélénium se dépose très-lentement. Si l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, le sulfure se précipite plus facilement, et, en chauffant le mélange, le précipité se rassemble en un corps cohérent, élastique, et d'une couleur rouge de feu. Le sulfure de sélénium, préparé par ce moyen, entre très-aisément en fusion. A la chaleur de l'eau bouillante, des morceaux épars de ce composé s'agglomèrent, sans cependant devenir liquides; à quelques degrés au-dessus, il entre en fusion. A une température plus élevée encore, il bout et distille; après le refroidissement, il est d'une couleur rouge jaunâtre, transparent, et ressemble à l'orpiment fondu.

Le sulfide sélénieux n'est attaqué que lentement par l'acide nitrique; l'eau régale, au contraire, le décompose facilement. Le

soufre non dissous présente çà et là des taches rougeâtres, et retient très-longtemps du sélénium; mais, dès qu'il fond dans la liqueur acide concentrée et qu'il prend, après le refroidissement, une couleur jaune, il est exempt de sélénium.

Le sulfide séléniéux est dissous par les alcalis caustiques fixes; les sulfhydrates alcalins ne le dissolvent que par suite d'une ébullition prolongée, et en lui faisant subir une décomposition partielle; car il reste du sélénium non dissous. Le sulfide séléniéux a peu d'affinité pour les sulfobases. Les sulfobases alcalines le décomposent, de manière à mettre le sélénium en liberté, et passent avec le soufre à un plus haut degré de sulfuration; il n'y a que les sulfobases dont les radicaux n'ont pas de degré supérieur de sulfuration, qui puissent donner des sulfoséléniés, quand on décompose l'oxysélénié par le gaz sulfide hydrique.

Quand on chauffe du sulfide séléniéux à feu nu et qu'on l'enflamme, il répand d'abord une odeur d'acide sulfureux, à laquelle se mêle ensuite l'odeur de raifort, qui devient à la fin prédominante. S'il n'y a qu'une petite quantité d'oxygène, il se dégage de l'acide sulfureux sentant le raifort, et il se sublime du sélénium.

Le sulfide séléniéux a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Sélénium.....	55,14	1
Soufre.....	44,86	2

Poids atomique, = 896,913; formule, = SeS_2 ou Se .

Le *sulfide séléniéux* s'obtient en faisant fondre 1 atome de sélénium avec 3 atomes de soufre. Ce composé, à l'état de masse fondue, est noir, bien moins volatil que le soufre, et peut être distillé sans altération. Après le refroidissement, il est complètement transparent et d'un rouge jaune. Il reste quelque temps mou et élastique comme le soufre S_7 , mais il n'est pas glutineux comme celui-ci. Après s'être solidifié, il est opaque et d'un rouge brique. Il est dissous sans résidu par de l'alcali caustique en excès; si ce dernier n'est pas en excès, il reste du sélénium, et l'alcali se convertit en un polysulfure.

Les sulfoséléniés ne peuvent donc être produits par la voie humide. On n'a pas encore examiné si on les obtient plus stables par la voie sèche, et si les séléniés métalliques peuvent être réduits à l'état de sulfoséléniés par le sulfide hydrique.

Le sulfide séléniéux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Sélénium.....	45,04	1
Soufre.....	54,96	3

Poids atomique, = 1098,078 ; formule, = SeS^3 ou Se^{III} .

Sélénures de phosphore. Le phosphore peut être fondu en toutes proportions avec le sélénium, non pas parce que ces corps s'unissent dans des proportions non définies, mais parce que le composé ainsi produit est soluble dans un excès de matière première, et qu'il fond avec celle-ci.

Le phosphore et le sélénium peuvent être fondus ensemble sous l'eau ; le phosphore se recouvre de poudre de sélénium et devient noir ; mais on peut l'enlever mécaniquement, et rendre ainsi le phosphore incolore, par le procédé décrit à l'histoire de ce corps. L'union du phosphore avec le sélénium n'est pas accompagnée d'un phénomène lumineux aussi marqué que celle du phosphore avec le soufre.

Du sélénium qu'on fait tomber sur du phosphore fondant s'y dissout, et la dissolution se dépose dans le phosphore sous forme de stries rouges. Le phosphore fondant peut dissoudre le sélénure de phosphore en toutes proportions. En saturant le phosphore de sélénium, on obtient une combinaison très-fusible, qui, après le refroidissement, a une couleur foncée tirant sur le brun, beaucoup d'éclat, une cassure vitreuse et polie. Par la fusion des deux éléments dans des proportions atomiques exactement pesées, on obtient du sélénide phosphoreux aussi bien que du sélénide phosphorique. Le dernier est d'une couleur un peu plus foncée que le premier. On peut les distiller l'un et l'autre sans altération, et le produit de distillation du sélénide phosphorique a quelquefois une cassure cristalline. Ils ne fument ni ne s'oxydent comme les composés de soufre correspondants ; au moins ils ne se comportent ainsi que très-lentement. Mais mis dans l'eau, surtout quand on la chauffe, ils développent du gaz sélénide hydrique. Les sélénides de phosphore se combinent avec les sélénures métalliques, pour former des sélénisels analogues aux sulfosels ; mais ces sélénisels n'ont pas encore été l'objet de recherches particulières. Les sélénides de phosphore sont dissous par les alcalis caustiques ; il se forme un phosphite ou phosphate alcalin, ainsi qu'un composé de sélénium, avec le radical de l'alcali, soluble dans la liqueur, et qui, dans l'air, commence à déposer du sélénium à la surface. Le

sélénure de phosphore, bouilli avec une lessive de potasse caustique, s'y dissout, et la liqueur renferme du phosphate et du sélénure potassiques. Exposée au contact de l'air, la dissolution dépose du sélénium, comme si elle renfermait du sélénure potassique seulement.

Chlorures de sélénium. Le sélénium, tout comme le soufre, se combine en plusieurs proportions avec le chlore; mais on ne connaît réellement bien qu'une seule de ces combinaisons, savoir, le *chlorure sélénieux*. Quand on met du sélénium dans une boule de verre soufflée sur un tube barométrique, et qu'on y fait passer un courant de chlore gazeux, ce dernier est absorbé par le sélénium, qui s'échauffe, entre en fusion et se convertit en un liquide brun. A mesure que le chlore continue de traverser l'appareil, le liquide se transforme en une masse solide et blanche, qui est le chlorure sélénieux. Chauffée, cette masse se contracte sans fondre, puis se convertit en un gaz jaune, qui ressemble tout à fait au gaz acide sélénieux, et se condense dans les parties moins chaudes de l'appareil, sous forme de petits cristaux déliés. Lorsque, par l'action prolongée de la chaleur, le sublimé augmente et s'échauffe, il produit une masse blanche, demi-fondue, qui se fendille par le refroidissement, et se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, accompagné quelquefois d'une légère effervescence: j'ai cru m'apercevoir qu'il se dégagait alors un gaz permanent, mais en si faible dose, que je n'ai pas pu me rendre compte de la nature de ces petites bulles. La dissolution dans l'eau est transparente, incolore, sans odeur et fortement acide. Elle renferme de l'acide sélénieux, mêlé d'acide chlorhydrique.

Le chlorure sélénieux a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Sélénium.....	35,842	1
Chlore.....	64,158	4

Poids atomique, = 1379,886; formule, = SeCl_4 . *H. Rose* a trouvé que le chlorure sélénieux se combine peu à peu avec l'acide sulfurique anhydre, quand on laisse ces deux corps en contact l'un avec l'autre dans un vaisseau couvert. Le composé qui en résulte est liquide, et dégoutte de l'acide solide qui n'est pas encore entré en combinaison. Par la distillation, cet acide passe d'abord sous forme de vapeurs incolores; on change de récipient dès qu'il se manifeste des vapeurs d'un rouge jaune. Il se recueille dans le ré-

cipient une matière épaisse, incolore, sirupeuse, qui ne tarde pas à se solidifier en prenant l'aspect d'une cire blanche. Il ne se dégage pas d'acide sulfureux, mais un peu de chlore. Le produit de la distillation attire l'humidité de l'air, et exhale ensuite l'odeur de l'acide chlorhydrique. Il forme avec l'eau une dissolution limpide, contenant de l'acide chlorhydrique, de l'acide sélénieux et de l'acide sulfurique. Ces acides s'y trouvent, suivant *H. Rose*, dans de telles proportions, qu'on peut admettre une combinaison de 2 atomes de quinquaci-chlorure sulfurique avec 5 atomes d'aci-chlorure sélénique $= 2(\text{S}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}} + 5\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}) + 5(\text{Se}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}e)$, qui exigent l'emploi de 10 atomes de chlorure sélénieux et de 12 atomes d'acide sulfurique, contenant 11 atomes d'oxygène et 4 équivalents de chlore de plus que ne suppose la formule, et dont la dépense n'est pas justifiée par l'expérience. Peut-être cette combinaison n'est-elle autre chose que $\text{Se}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, analogue aux composés de l'acide sulfurique anhydre avec d'autres chlorides qui n'ont pu être débarrassés d'un petit excès d'acide sulfurique.

Il ne se produit pas de perchlorure sélénieux en exposant le sélénium ou le chlorure sélénieux à l'action du gaz chlore. Il est cependant probable que ce perchlorure, de même que le perchlorure sulfureux, existe en combinaison avec d'autres corps. On n'a pas encore examiné l'action du gaz chlore sur l'acide sélénieux anhydre. Il se forme peut-être par là un aci-chlorure sélénique.

Chlorure sélénique. Si l'on ajoute du sélénium au chlorure de sélénium sec, ce dernier devient jaune à l'endroit où il est touché par le premier, et en chauffant, les deux corps se combinent et forment un liquide jaune foncé, translucide, qui peut être distillé, quoiqu'il soit beaucoup moins volatil que la combinaison solide. Il tombe au fond de l'eau et y conserve pendant quelque temps sa liquidité, mais finit par être décomposé en acides sélénieux et chlorhydrique qui se dissolvent dans l'eau, et en sélénium qui reste, en conservant la forme de la masse plongée dans l'eau. Cependant il est difficile de séparer l'acide du sélénium qui reste, et il m'est toujours arrivé qu'après avoir délayé et même lavé ce résidu dans l'eau bouillante, le filtre sur lequel je l'avais séché était devenu friable par l'action de l'acide chlorhydrique.

Dans un essai tenté pour saturer le chlorure de sélénium avec du sélénium, jusqu'à ce qu'il refusât d'en dissoudre à l'aide de la chaleur, j'ai trouvé qu'il peut se combiner avec trois fois plus de

sélénium qu'il n'en contenait auparavant, ce qui correspond à la composition suivante :

	Centièmes.	Atomes.
Sélénium.....	69,085	2
Chlore.....	30,915	1

Poids atomique, = 1431,818 ; formule, = Se^2Cl . Il a donc la même composition que le chlorure sulfurique.

Bromure de sélénium. On l'obtient en faisant tomber du sélénium, par petites portions, sur du brome. La combinaison se fait avec violence et dégagement de chaleur. Après le refroidissement, la masse est solide, de couleur orangée, et soluble dans l'eau.

L'iodure de sélénium n'a pas encore été examiné.

Le fluorure de sélénium s'obtient, d'après *Knox*, en chauffant du fluorure plombique dans des vapeurs de sélénium, qui se partage alors entre le plomb et le fluor. Le séléniure plombique reste, et le fluorure de sélénium se sublime sous forme de cristaux, qui peuvent être de nouveau volatilisés sans éprouver de décomposition. Le composé ainsi obtenu se dissout dans l'eau, et la dissolution renferme de l'acide fluorhydrique et de l'acide sélénieux. C'est donc du fluorure sélénieux = SeF_2 . Il se dissout, sans se décomposer, dans l'acide fluorhydrique concentré.

Sélénide carbonique. Le sélénium qu'on fait passer, sous forme de gaz, sur du charbon chauffé au rouge blanc dans un tube de porcelaine, ne se combine pas avec ce corps. Mais certains phénomènes qui se manifestent, lorsqu'on traite par de l'acide chlorhydrique étendu un composé de sélénium et de cyanure potassique, m'ont porté à croire qu'il existe réellement un sélénide carbonique, qui serait alors analogue au sulfide carbonique. On obtient, en effet, un composé semblable au sulfide carbonique, lorsqu'on mêle le cyanure ferroso-potassique avec un excès de sélénium, et qu'on chauffe le mélange dans une cornue. Une partie du sélénium s'unit au cyanure potassique et une autre au fer, et le cyanogène se compose, à cette température, en nitrogène, qui se dégage à l'état de gaz, et en sélénide carbonique, qui passe à la distillation. Ce produit a l'odeur du sulfide carbonique, il est incolore ; mais il n'a pas été examiné davantage.

Dans la combinaison du sélénium avec le cyanure potassique, le sélénium se trouve uni au cyanogène pour former un corps halogène composé, parfaitement analogue au rhodan, dans lequel le

soufre est remplacé par un égal nombre d'atomes de sélénium. Ce composé, formé de $C^2N^2Se^2$, n'a pas encore reçu de nom particulier. Relativement à ses éléments, on pourrait l'appeler *cyanosélan*. On ne peut pas l'isoler, pas plus que le rhodan. Sa combinaison avec le potassium ressemble au rhodanure potassique, avec lequel elle est isomorphe. En traitant la dissolution par un acide, on n'obtient pas de composé analogue à l'acide rhodanhydrique; mais il se précipite, sans dégagement d'acide cyanhydrique, une poudre rouge, qui, par son aspect, ressemble à du sélénium précipité, et qui, selon toute probabilité, correspond, par sa composition, à l'acide xanthanhydrique; enfin qui est produite par la même métamorphose par laquelle l'acide rhodanhydrique donne naissance à l'acide xanthanhydrique. Cependant, cet objet mérite de nouvelles recherches. Quoi qu'il en soit, le sélénium s'est ainsi manifesté comme un corps qui, dans les mêmes circonstances que le soufre, peut faire partie d'un radical composé.

Sélénures métalliques. Le sélénium se combine, comme corps électronégatif, avec les métaux qui sont électropositifs relativement à lui; dans la plupart des cas, la combinaison est accompagnée d'un dégagement de lumière semblable à celui que produit le soufre, quoique moins intense. Si ce phénomène n'est pas constant, cela tient, comme pour le soufre, à ce que plusieurs métaux, et souvent ceux qui devraient dégager le plus de lumière, exigent, pour s'y combiner, une si haute température, que le sélénium distille avant que le mélange ait acquis la chaleur nécessaire pour que l'union se fasse instantanément. Le fer et le zinc sont dans ce cas.

Les sélénures métalliques ont à peu près les mêmes caractères physiques que les sulfures. La plupart d'entre eux ont l'aspect métallique, sont plus fusibles que leurs métaux; et lorsqu'on les chauffe fortement à feu nu, le sélénium brûle lentement, et donne une faible flamme azurée et une odeur de raifort. Il est plus difficile de chasser le sélénium par le grillage, que le soufre; ce qui dépend uniquement de la moins grande combustibilité du sélénium. Les sélénures métalliques sont dissous par l'acide nitrique, quoiqu'un peu plus lentement que le sélénium seul; quelques-uns, celui de mercure par exemple, ne sont oxydés que très-lentement par cet acide.

Les combinaisons du sélénium avec les métaux se font évidemment en proportions fixes, et, à cet égard, le sélénium paraît marcher de pair avec le soufre. Ainsi, le cuivre s'unit au sélénium en deux proportions. L'une de ces combinaisons se forme quand on précipite le sulfate cuivrique par le gaz séléniure hydrique; l'autre, quand on soumet ce précipité à la distillation, de manière à chasser la moitié du sélénium. Le composé qui reste, dans ce dernier cas, se rencontre aussi dans la nature, ainsi que je le dirai en parlant du cuivre; on voit, du reste, que tout se passe comme à l'égard du cuivre et du soufre, dans les mêmes circonstances. La meilleure méthode pour obtenir les séléniures dans leurs différents degrés de combinaison, consiste, sans aucun doute, à précipiter les dissolutions des métaux respectifs par le séléniure hydrique, ou de chauffer les sélérites ou séléniates neutres dans un courant d'hydrogène. Vient ensuite le moyen de mêler les métaux avec un excès de sélénium, et de séparer l'excédant par la distillation.

Les combinaisons des métaux électropositifs avec le sélénium reçoivent le nom de *séléniures* ou *séléniobases*; celles des métaux électronégatifs et des acides sont appelées *séléniides*. Ces derniers s'unissent aux premiers, et forment ainsi une classe particulière de sels, qu'on nomme *séléniisels*.

1° *Séléniures de potassium*. On n'a pas encore produit directement le séléniure potassique qui constitue la séléniobase proprement dite, bien que ce séléniure se forme très-aisément, lorsqu'on réduit du séléniate ou du sélénite potassique au rouge, par le charbon ou par l'hydrogène. Les combinaisons produites jusqu'à ce jour sont toutes des degrés supérieurs de séléniation.

Lorsqu'on fait fondre ensemble du sélénium et du potassium, ces corps se combinent avec dégagement de lumière, et une petite portion du composé se sublime. Le séléniure de potassium forme un régule métallique, d'un gris d'acier, qu'on enlève facilement du verre, et qui présente une cassure cristalline. Ce régule se dissout dans de l'eau, sans dégagement de gaz et sans résidu; la dissolution est d'un rouge foncé, assez semblable à de la bière de *porter* limpide. Les acides en dégagent du gaz séléniure hydrique et précipitent du sélénium.

Si l'on mêle du sélénium avec un excès de potassium, la combinaison se fait avec explosion, et la masse est projetée hors du vase

par l'excès de potassium réduit à l'état de gaz. L'eau dissout la combinaison avec dégagement de gaz hydrogène, et la liqueur prend également une couleur rouge, mais tirant davantage sur celle du vin.

Le sélénium partage avec le soufre la propriété de s'unir aux radicaux des bases fortes, et de produire des espèces particulières de foies. Ces composés ressemblent, sous le rapport de l'odeur et de la saveur, tellement à ceux que forme le soufre avec les mêmes corps, que si leur couleur rouge ou brune foncée n'établissait pas une différence sensible, on pourrait les prendre pour des sulfures, d'après l'odeur et la saveur.

En faisant bouillir du sélénium en poudre avec une lessive concentrée de potasse caustique, il se dissout peu à peu, et on obtient un liquide de couleur brune si foncée qu'il paraît opaque. Il a une saveur entièrement hépatique, et semblable à celle du foie de soufre; les acides en précipitent du sélénium. Pendant la dissolution du sélénium par la potasse, une partie de celle-ci se trouve réduite par le sélénium, qui passe à l'état d'acide sélénieux; mais il ne se forme pas dans cette circonstance, comme quand on opère sur le soufre, un acide moins oxygéné. Le potassium réduit se constitue à l'état de séléniure; mais on n'a point examiné en combien de proportions la combinaison peut avoir lieu.

Lorsqu'on fait fondre dans un vase de verre du sélénium avec de la potasse caustique, ces deux corps se combinent facilement, et le sélénium n'est pas chassé par la chaleur rouge. Le composé est d'un brun foncé à sa surface; mais il est d'une couleur rouge de cinabre du côté qui touchait au verre. Il est formé d'un mélange de sélénite et de séléniure de potassium, dans lequel deux parties de potassium se trouvent réduites, tandis qu'une partie est à l'état de sélénite. Le séléniure de potassium est très-soluble dans l'eau; il n'attire que lentement l'humidité de l'air.

En chauffant un mélange de sélénium et de carbonate potassique, tous les deux à l'état de poudre, dans un appareil propre à recueillir le gaz, on voit qu'il se dégage de l'acide carbonique; en même temps il se forme un mélange de séléniure et de sélénite potassiques, et on obtient une masse noire, boursoufflée, poreuse, qui ne fond pas encore au rouge naissant. Après le refroidissement, cette masse donne une poudre brune. Arrosée avec une petite quantité d'eau, elle se dissout, et communique à la liqueur

une couleur de bière d'un brun foncé. Une plus forte addition d'eau en précipite une partie du sélénium, sous forme de flocons rouges de cinabre; la liqueur retient un degré inférieur de sélénure de potassium, et prend une couleur plus claire. Si l'on a employé un excès de sélénium, l'alcali ne fait plus effervescence avec les acides; si l'alcali prédomine, le sélénium se maintient dans la dissolution quand on y ajoute de l'eau.

Les combinaisons du sélénium avec le sodium n'ont point été examinées.

2° *Sélénure d'ammonium*. L'ammoniaque caustique ne dissout pas plus le sélénium que le soufre, qu'on emploie cet alcali à l'état de gaz ou dissous dans l'eau. Mais lorsqu'on distille un mélange de sel ammoniac et de sélénure de calcium, on obtient dans le récipient une liqueur rouge, ayant une saveur hépatique très-forte. Mêlée avec de l'eau, elle ne se trouble pas, et, abandonnée à l'air libre, elle dégage de l'ammoniaque, et laisse un résidu de sélénium couleur gris de plomb foncé. Lorsqu'on expose ce sélénure ammoniacal à l'air, après l'avoir étendu de beaucoup d'eau, il se trouble au bout de quelque temps, paraît jaune à la lumière directe, et d'un rouge pâle à la lumière réfléchie. Il faut beaucoup de temps pour que tout le sélénium se dépose.

Suivant *Bineau*, on obtient le mieux le sélénure d'ammonium en faisant arriver lentement du gaz sélénide hydrique sec dans du gaz ammoniac emprisonné sous le mercure: les deux gaz s'unissent, et forment dans l'excès du gaz ammoniacal des cristaux incolores tapissant l'intérieur du vase. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau, et la dissolution, au contact de l'air, forme à sa surface un dépôt de sélénium, tout comme le ferait le sélénure de potassium. 2 volumes de gaz ammoniac condensent 1 volume de gaz sélénide hydrique, et, s'unissant à l'hydrogène de ce dernier, forment de l'ammonium, qui reste en combinaison avec le sélénium. Le sélénure d'ammonium se compose donc de 1 atome de sélénium et de 1 atome double ou 1 équivalent d'ammonium; d'où sa formule: $\text{=NH}^4\text{Se}$. Il est propre à condenser encore une plus grande quantité de sélénium et à former des sélénures plus élevés, mais qui n'ont pas encore été étudiés.

3° Le *sélénure de baryum* s'obtient en mêlant du sélénite barytique sec exactement avec $\frac{1}{6}$ de son poids de noir de fumée préalablement bien calciné, et en chauffant le mélange jusqu'au rouge

dans une petite cornue; on maintient le mélange à cette température jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. Le composé qui reste est coloré par un peu de charbon ajouté en excès. Il se dissout dans l'eau chaude; mais il s'y altère comme le sulfure de baryum. En réduisant à la chaleur rouge le sélénite barytique au moyen du gaz hydrogène, on obtient de l'hydrate barytique mêlé d'un sélénure de baryum plus élevé, qui se dissout dans l'eau avec une coloration rouge jaunâtre. Les acides en précipitent du sélénium, et dégagent en même temps du gaz sélénide hydrique.

4° *Sélénures de calcium.* Lorsqu'on chauffe presque au rouge naissant un mélange de sélénium et de chaux caustique pure, ces deux corps s'unissent, et donnent naissance à une masse affaissée, noire, ou d'un brun foncé, qui, après le refroidissement, n'a ni odeur, ni saveur, et ne se dissout point dans l'eau. A l'état de poudre, elle a une couleur brune foncée, et les acides en séparent du sélénium en flocons rouges gonflés; ce qui prouve que le sélénium et la chaux n'y sont pas simplement mêlés. Cette masse est du persélénure de calcium, contenant en mélange du sélénite calcique. Les acides n'en dégagent point de sélénide hydrique, ce gaz étant décomposé par l'acide sélénieux devenu libre.

Ce composé, chauffé jusqu'au rouge, abandonne du sélénium, et on obtient du sélénure calcique d'une couleur claire rouge brune. Ce corps donne, par le frottement, une poudre couleur de chair; du reste, il est insoluble et insipide, comme le persélénure de calcium. Si l'on mêle une dissolution de chlorure calcique avec une dissolution de sélénure de potassium, il se forme un précipité couleur de chair, qui est le même composé.

J'ai obtenu du persélénure de calcium cristallisé, en faisant décomposer peu à peu par l'air une dissolution de chaux dans l'acide sélénhydrique, qui se trouvait dans un flacon mal bouché. La liqueur se décolora, et il se déposa du sélénure de calcium à sa surface. Sur les parois du vase se déposèrent de petits cristaux bruns foncés opaques, qui, autant que leur petitesse me permit d'en juger, étaient des prismes quadrilatères, tronqués obliquement au sommet. Ils étaient pour la plupart réunis trois à trois, avec une inclinaison de 120° l'un sur l'autre; quelques-uns présentaient des étoiles à quatre ou cinq rayons. La liqueur contenait encore de la chaux en dissolution.

5° *Sélénure aluminique.* On l'obtient en faisant fondre le mé-

214 COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LES CORPS GRAS.

lange des deux métaux, qui s'unissent avec dégagement de lumière. Le composé est noir, pulvérulent, et prend un éclat métallique foncé par le frottement. A l'air, il répand constamment une odeur de sélénide hydrique; et lorsqu'on le met dans l'eau, ce gaz s'en dégage avec violence.

6° *Sélénure glucyque*. Il prend naissance dans les mêmes circonstances que le sélénure précédent, et en dégageant une lumière très-vive. Il se présente sous forme d'une masse fondue, aigre, à cassure grise et cristalline. L'eau le dissout en petite quantité, sans le décomposer. Mais la dissolution s'altère à l'air, et ne tarde pas à se troubler et à produire un précipité rouge, qui est un mélange de sélénium et de glucyne.

Les sels de *baryte*, de *strontiane*, de *magnésie*, d'*alumine* et des *autres terres*, forment, avec le sélénure de potassium, des précipités insolubles et couleur de chair, dont les acides séparent du sélénium. Les précipités produits par la baryte et la strontiane retiennent le sélénium à la chaleur rouge, tandis qu'on peut le chasser des autres par la distillation.

Les sélénibases solubles sont décomposées par l'air. Le métal électropositif s'oxyde et se convertit en alcali ou en terre, et l'alcali reste pur ou en partie à l'état de carbonate dans la liqueur, tandis que le sélénium se sépare. Si la dissolution a été abandonnée au repos, elle se couvre d'une pellicule de sélénium, grise et brillante, présentant à sa face inférieure un aspect cristallin. Il se forme en même temps une petite quantité de sélénite. Dans des vases élevés et étroits, le sélénium se dépose, sous la forme de dendrites, au-dessus de la liqueur, du côté tourné vers la lumière.

Combinaisons du sélénium avec les corps gras. Le sélénium partage aussi la propriété qu'a le soufre d'être dissous par la cire fondue et par les huiles grasses; les huiles volatiles ne le dissolvent point. La dissolution du sélénium dans l'huile d'olive est jaune, vue par transparence, rouge pâle, et d'un aspect trouble à la lumière réfléchie. A la température ordinaire de l'air, elle a la consistance d'un onguent, et perd, en se solidifiant, sa couleur rouge, qu'elle reprend quand on la fait fondre. La combinaison n'a point d'odeur hépatique, et le sélénium se dissout sans décomposer aucune partie de l'huile.

L'existence d'un corps si près de la limite entre les corps métalliques et non métalliques est, sans contredit, un phénomène fort

remarquable. Doué de plusieurs propriétés qu'on regardait comme les caractères particuliers des métaux, telles que l'éclat, le sélénium est dépourvu de plusieurs autres, par exemple, de la faculté de conduire le calorique et l'électricité. Il est vrai que, comme il n'existe plus de limite bien tranchée entre les propriétés chimiques de ces deux classes de corps, on devrait s'attendre à voir disparaître celle qui distingue leurs caractères physiques. Nous avons vu que, de tous les corps, le sélénium ressemble le plus au soufre, puis au tellure; de sorte qu'il se range, par ses propriétés, précisément entre ces deux corps.

Ce sont là les propriétés qui doivent décider dans quelle classe de corps il convient de ranger le sélénium, et s'il doit être placé parmi les métaux, ou bien parmi les corps simples combustibles ou métalloïdes, avec le soufre et le phosphore. Il est indifférent dans quelle classe on le range, puisque la limite n'est plus tranchée, et qu'il participe tellement aux propriétés de l'une et de l'autre, qu'on peut avec autant de raison le faire entrer dans la première que dans la seconde. Les propriétés principales qui caractérisaient autrefois les métaux, étaient l'éclat et le poids spécifique. Ce dernier ne peut plus être considéré comme un caractère distinctif, depuis que nous connaissons des métaux qui nagent sur l'eau. Il ne reste donc que l'éclat; et je pense que si le soufre, le phosphore et le carbone en étaient doués, on les compterait sans hésiter au nombre des métaux électro-négatifs. Le sélénium, possédant l'éclat et généralement l'aspect métallique à un haut degré, je crois qu'il convient de le ranger parmi les métaux électro-négatifs, où il établit la transition du soufre et du phosphore à l'arsenic, et commence par conséquent la série.

2. Tellure (*tellurium*).

Le tellure est un des métaux qu'on rencontre le plus rarement. On l'a trouvé primitivement dans quelques mines d'or de la Transylvanie, où il est combiné avec l'or et l'argent, quelquefois aussi avec le cuivre et le plomb; on l'y a trouvé aussi, bien que plus rarement, à l'état natif. Ce n'est que çà et là que l'on en a découvert des traces dans d'autres pays, par exemple, dans la Norvège, uni au bismuth et au sélénium, et, à ce qu'on dit, dans le Connecticut, en Amérique; mais les mines de Transylvanie ont dû

être considérées comme son seul gîte. On l'a trouvé récemment en abondance à Schemnitz, en Hongrie, combiné avec le bismuth ; et dans la mine d'argent Sadovinski, dans l'Altaï, uni à l'argent et au plomb.

C'est *Müller de Reichenstein* qui découvrit, en 1782, le tellure, et qui, ne s'en rapportant pas à lui-même, envoya un petit échantillon du nouveau métal à *Bergman*, pour décider si c'était de l'antimoine ou non. *Bergman* trouva que ce métal n'était pas de l'antimoine ; mais, n'en ayant reçu qu'une très-petite quantité, il lui fut impossible de déterminer les propriétés du nouveau métal. Ce travail ne fut repris que seize ans après par *Klaproth*, lorsqu'il examina ces mines. Il fit connaître les caractères du nouveau métal, et lui donna le nom de *tellure*.

Le tellure natif, qui, d'après *Klaproth*, est composé de 92,50 pour cent de tellure, 0,25 d'or et 7,25 de fer, est trop rare pour qu'on puisse se le procurer dans le but d'extraire le tellure. Dans les autres minerais de tellure, ce métal est combiné avec l'or, l'argent, le plomb, le bismuth, l'antimoine, et avec un peu de cuivre et de sélénium. Suivant la composition de ces produits naturels, on a suivi différentes voies pour séparer le tellure.

Les minerais de Nagyag, en Transylvanie, qui contiennent du tellure d'or combiné avec du tellure de plomb, du tellure d'argent, du sulfure d'argent, du sulfure d'antimoine, du sulfure de plomb, etc., sont ceux d'où le métal pur est le plus difficile à extraire. Parmi ces minerais, celui qu'on appelle minerai feuilleté (*Blaettererz*) est le plus facile à obtenir en quantité un peu considérable ; il contient un mélange ou une combinaison chimique de sulfure de plomb et de sulfure d'antimoine avec du tellure d'or, qui constitue 20 pour cent de la masse, et dont la proportion de tellure est de 13 pour cent. On réduit le minerai en poudre très-fine et on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, tant qu'il se dégage encore du gaz sulfure hydrique. L'acide chlorhydrique dissout le sulfure de plomb et le sulfure d'antimoine, tandis que le tellure d'or reste non dissous. On l'épuise bien avec de l'acide chlorhydrique frais ; après quoi on le lave avec de l'eau acide, et enfin avec de l'eau pure et bouillante. On traite le résidu par l'acide nitrique, qui dissout le tellure et laisse l'or. On évapore la dissolution jusqu'à siccité, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique, pour précipiter le tellure par de l'acide sulfureux, de

la manière que je développerai plus loin avec détail. *Berthier*, qui a indiqué cette méthode, en propose encore une autre, qu'on doit surtout préférer pour un minerai argentifère. On réduit le minerai en poudre, et, après l'avoir mêlé intimement avec 8 à 9 fois son poids de salpêtre et 20 fois son poids de carbonate sodique anhydre, on fait fondre le mélange dans un creuset de Hesse. La masse fondue est versée dans un vase de fer, réduite en poudre, mêlée avec 1 partie encore de minerai et 8 à 9 parties de salpêtre, refondue et coulée de nouveau. On pulvérise la masse, et, après l'avoir encore une fois mêlée avec 1 partie de minerai et 9 parties de salpêtre, on la fait fondre à une chaleur assez forte, et on la laisse refroidir dans un creuset. En répétant ces opérations, on a pour but d'empêcher que la déflagration au moyen du salpêtre ne soit trop vive, ce qui pourrait occasionner des pertes. — On casse alors le creuset, et l'on trouve au fond un régule qui est composé d'or, d'argent, de plomb et d'antimoine, mais qui ne contient point ou peu de tellure. La masse saline, au-dessus de ce régule, renferme du tellurate, du sulfate et du carbonate potassiques, mêlés avec de l'antimoniote plombique, qui reste non dissous lorsqu'on traite la masse par l'eau. On obtient le tellure de la dissolution en sursaturant celle-ci d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, la séparant, par la filtration, de l'acide silicique qui pourrait se déposer, et précipitant le tellure par du fer décapé. Si cette dissolution contient beaucoup d'acide libre, si l'on favorise la précipitation par la chaleur, et que le fer soit pur, on obtient, d'après *Berthier*, du tellure parfaitement exempt de fer. On peut être sûr que tout le tellure s'est précipité, lorsqu'une petite quantité de la liqueur essayée à part, au moyen du sulfide hydrique, ne se colore plus en brun par ce réactif.

Le tellurure bismuthique de Schemnitz est le minerai au moyen duquel il est le plus facile de se procurer le tellure à l'état de pureté. On pulvérise le minerai, et on le délivre de la gangue par le lavage. Après quoi on le mêle avec un poids égal au sien de carbonate sodique ou potassique, et on en forme, avec de l'huile, une pâte épaisse, qu'on introduit dans un creuset dont le couvercle ferme assez bien. On chauffe d'abord la masse très-doucement. Tant que le gaz, produit par la décomposition de l'huile, se dégage en brûlant entre le creuset et le couvercle, on n'augmente pas la chaleur; sans quoi la masse pourrait déborder, et par conséquent

se perdre. Quand le gaz a cessé de brûler, on chauffe la masse jusqu'au rouge blanc complet; ensuite on la laisse refroidir, sans ôter le couvercle, pour interdire l'accès de l'air. On pulvérise la masse refroidie, et, après l'avoir jetée sur un filtre sec, on l'arrose avec de l'eau privée d'air par l'ébullition, et refroidie dans un flacon bouché. Il faut ensuite maintenir constamment le filtre plein d'eau pareille; le mieux est d'employer à cet effet un flacon de lavage (*voir cet article dans le dernier volume*); on continue le lavage tant que le liquide qui passe est coloré. Dans cette opération, le potassium, réduit par le charbon, enlève le tellure au bismuth pour former du tellurure potassique. Par le lavage à l'eau, le tellurure potassique se dissout en produisant une liqueur d'un rouge de vin; et le bismuth, mêlé avec du charbon provenant de l'huile, reste sur le filtre. Le bismuth est alors tellement dépouillé de tellure, qu'il ne vaut plus la peine de le soumettre à un nouveau traitement. L'influence de l'air détermine la précipitation d'une petite quantité de tellure, laquelle, toutefois, devient insignifiante par l'emploi du flacon de lavage. La liqueur filtrée se décompose insensiblement à la surface; le potassium, en s'oxydant, se transforme en potasse, et le tellure se sépare. Ces phénomènes s'opèrent sans qu'une portion de tellure s'oxyde, comme c'est le cas pour le soufre et le sélénium. On peut accélérer la précipitation du tellure en soufflant de l'air dans la liqueur, ce qui s'exécute facilement au moyen du soufflet de la lampe d'émailleur. La précipitation est alors achevée au bout d'une demi-heure. Sans l'emploi de ce moyen, la liqueur exige 24 à 48 heures pour la précipitation complète. La liqueur, vue par transmission, finit alors par acquérir une belle couleur verte, provenant de ce que le tellure extrêmement divisé qui se précipite en dernier lieu colore en bleu, par réfraction, la liqueur déjà teinte en jaune par une certaine quantité de sulfure potassique et de séléniure potassique; or, le bleu ajouté au jaune paraît vert. La liqueur verte devient jaune par la filtration. Le tellure précipité est exempt de sélénium et de soufre, qui, pendant l'oxydation de la liqueur à l'air, restent dissous sous la forme d'acide hyposulfurique et d'acide sélénieux, combinés avec l'alcali. Le tellure précipité est une poudre métallique, lourde, fine et grise, qui contient souvent du calcium, du manganèse, du fer et de l'or. On le débarrasse du calcium en le faisant d'abord bouillir avec de l'eau

acide, et le lavant ensuite avec de l'eau bouillante. Quant aux autres métaux, on doit l'en purifier au moyen de la distillation.

Ce procédé ne peut être employé pour extraire le tellure du tellurure argentique. La méthode la plus sûre et la plus facile, en petit, consiste à chauffer le tellurure argentique grossièrement pulvérisé dans un courant de gaz chlore. Le mieux est d'employer à cet effet un tube de verre, au milieu duquel on a soufflé deux boules très-rapprochées l'une de l'autre, et servant, l'une à contenir le tellurure argentique, et l'autre à recevoir le chlorure de tellure qui se volatilise. Quand le chlorure argentique liquide est clair et transparent, et ne contient point de résidu non dissous, l'opération est terminée. Le chlorure argentique se solidifie en refroidissant. On coupe le tube entre les deux boules, et on dissout le chlorure de tellure dans l'acide chlorhydrique étendu, parce que l'eau pure le décomposerait; ensuite on précipite le tellure au moyen d'un sulfite alcalin.

Il est probable que, dans les endroits où l'on traite ce minéral de tellure afin d'en extraire l'argent, on n'aurait qu'à le griller dans un appareil convenable pour obtenir, outre l'argent, de l'acide tellureux, qu'on réduirait ensuite. On peut aussi dissoudre le tellurure argentique dans l'acide nitrique, évaporer la dissolution jusqu'à siccité, chasser l'acide nitrique par la fusion, et faire fondre le résidu avec du carbonate potassique. On dissout ensuite le sel dans l'eau, on sursature la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, et, après l'avoir débarrassée, par la filtration, de l'acide silicique qui peut s'être déposé, on la précipite au moyen d'un sulfite alcalin.

Cette dernière manière de précipiter le tellure est une partie très-essentielle de la préparation de ce métal; elle a été indiquée pour la première fois par *Magnus*. Elle exige plusieurs précautions: 1° La liqueur doit contenir un assez grand excès d'acide pour que l'addition du sulfite alcalin ne donne pas de précipité blanc, car ce précipité ne serait pas réduit. 2° La liqueur doit être exempte d'acide nitrique; dans le cas contraire, il se forme bien d'abord un précipité; mais au bout de quelque temps celui-ci commence à se redissoudre, la liqueur se colore en rouge jaune, et il n'est pas rare qu'elle déborde le vaisseau, par suite d'un dégagement rapide de gaz oxyde nitrique. Par conséquent, lorsque la liqueur contient de l'acide nitrique, il faut l'évaporer au bain-marie

jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique ait éliminé tout l'acide nitrique; après quoi on la traite de nouveau par la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour dissoudre le résidu, et on le décompose au moyen de l'acide sulfureux. 3° La dissolution doit être concentrée. A la vérité, les dissolutions étendues sont aussi précipitées, mais seulement d'une manière lente et incomplète; voilà pourquoi il faut les concentrer par l'évaporation avant de les précipiter. Une dissolution qui, à l'état étendu, n'est pas précipitée par l'ébullition avec un sulfite alcalin, donne encore un précipité notable lorsqu'on la mêle avec le sulfite alcalin, après l'avoir réduite à un volume plus petit au moyen de l'évaporation.

Souvent le précipité ne se fait pas tout de suite. A froid, la liqueur devient, après quelques instants, d'abord brune, ensuite foncée et opaque. A chaud, elle prend au contraire une belle couleur bleue par réfraction; et ce changement a lieu sur-le-champ, même avant que le métal commence à se séparer d'une manière visible. Pour s'assurer que tout le tellure s'est précipité, il faut chauffer la liqueur jusqu'à l'ébullition, et, quand l'odeur de l'acide sulfureux s'est entièrement dissipée, ajouter une nouvelle quantité de sulfite alcalin, en veillant à ce que l'ébullition ne pousse pas la liqueur par-dessus les bords du vaisseau. Le tellure est précipité, lorsque la liqueur, chauffée jusqu'à un point voisin de l'ébullition, reste claire, et conserve encore l'odeur de l'acide sulfureux. On le porte alors sur le filtre, qu'on cherche à maintenir constamment plein, jusqu'à ce que tout le tellure s'y trouve; après quoi on adapte tout de suite le flacon de lavage. Car si le liquide vient à s'écouler, et que le tellure imbibé d'eau-mère acide arrive en contact avec l'air atmosphérique, le tellure commence tout de suite à se dissoudre dans l'acide par la coopération de l'air. On doit toujours examiner si la liqueur filtrée contient encore du tellure. A cet effet, on la concentre par l'évaporation, et on l'essaye de nouveau au moyen du sulfite alcalin. On peut aussi faire passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur débarrassée de l'acide sulfureux par l'ébullition; mais alors les autres métaux qui peuvent se trouver dans la liqueur se précipitent avec le tellure.

Le tellure obtenu de cette manière est une poudre d'un noir gris, floconneuse et très-volumineuse, qui, par la dessiccation, se contracte beaucoup, et qui, en vertu de son état de division,

s'oxyde à un point tel, que lorsqu'on essaye de la fondre après l'avoir desséchée, elle s'agglutine à la vérité, mais n'entre en fusion qu'à une température assez élevée pour que l'acide tellureux fonde également, et puisse se séparer des grains métalliques qu'il enveloppe. Du reste, la quantité de cet acide est très-petite, et le métal se réunit très-bien lorsqu'on le fait fondre dans le gaz hydrogène.

La précipitation au moyen de l'acide sulfureux ne doit pas être considérée comme une méthode de purification; elle n'est autre chose qu'une méthode de réduction. En même temps que le tellure, il se précipite aussi du sélénium, s'il en existe dans la liqueur; en outre, le précipité contient de petites quantités d'or, de cuivre, de bismuth, et même de fer, que l'acide sulfureux ne réduit pas lorsqu'ils sont seuls, mais dont la précipitation est déterminée par la présence du tellure. On peut débarrasser le tellure du sélénium en faisant fondre l'alliage avec de la potasse et du charbon, extrayant le tellurure potassique, et laissant le tellure se précipiter par l'action de l'air. Quant aux autres métaux, il faut l'en purifier ensuite par la sublimation, parce qu'il les entraîne dans la dissolution alcaline.

Cependant le tellure est si peu volatil, qu'on ne peut le distiller au moyen d'une cornue de porcelaine, dans un petit fourneau chimique ordinaire, quelque bon qu'il soit. Voilà pourquoi on opère cette distillation de la manière suivante: On introduit le tellure en morceaux fondus dans un petit vaisseau oblong de porcelaine, qu'on fait entrer dans un tube de même matière (voir l'article *Tubes* dans le dernier volume). Ce vaisseau ne doit pas contenir assez de tellure pour que le métal en sorte par la fusion. Après l'avoir placé au milieu du tube, on conduit à travers celui-ci un courant de gaz hydrogène, pendant qu'on le chauffe au rouge intense dans un fourneau convenable. Le tellure se réduit en vapeur dans l'atmosphère d'hydrogène, et vient ensuite se condenser sur la partie moins chaude du tube située à l'extérieur du fourneau. Le tube a été mis dans une position légèrement inclinée, pour qu'une portion du métal condensé et liquide puisse s'écouler. On n'interrompt le courant de gaz hydrogène que lorsque l'appareil s'est complètement refroidi. On retire le vaisseau en premier lieu. On y trouve un petit culot de tellurures métalliques, composé ordinairement de tellurure d'or et de cuivre. Il

n'y a que des traces de fer et de manganèse; on y trouve aussi du bismuth, si ce métal n'a pas d'abord été séparé d'une manière complète.

Le tellure se trouve, dans le tube, en partie sous la forme d'une grande masse réunie par la fusion, en partie sous celle de petites gouttes, ou aussi en aiguilles cristallines déliées et brillantes à l'endroit où le gaz hydrogène s'était mêlé avec la vapeur du tellure, ainsi qu'au point où cette dernière avait commencé à se condenser. Ces aiguilles sont pointues, aplaties, élastiques et brillantes; mais on n'y saurait reconnaître de forme cristalline déterminée. On détache le tellure avec un instrument convenable, et, pour lui donner un aspect très-beau, on le fait fondre de nouveau, au moyen d'une boule de verre, dans une atmosphère de gaz hydrogène, où on le laisse refroidir aussi lentement que possible.

À l'état de pureté parfaite, le tellure est d'un blanc argentin et très-brillant. Il a une grande tendance à cristalliser. À la surface du métal refroidi lentement dans le gaz hydrogène, on observe des végétations penniformes, assemblées à angle droit, et semblables à celles que présentent l'argent et les corps dont les cristaux appartiennent au système régulier; mais les facettes mises à nu, en cassant le régule, ne s'accordent pas avec cette forme. En faisant fondre du tellure dans une petite cornue de verre, au bain de sable, et le laissant refroidir avec le fourneau et le bain de sable, on obtient un régule d'où l'on peut faire sortir, par le clivage, des morceaux de cristaux déterminables. Leur forme appartient, selon *Mitscherlich*, au rhomboèdre, et paraît démontrer que le tellure est isomorphe avec l'arsenic et l'antimoine. — Le tellure est cassant, et facile à réduire en poudre. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,05155, et d'après *Dulong et Petit*, = 0,0912. Il est plus mauvais conducteur de l'électricité que l'antimoine et le bismuth, mais meilleur que la pyrite et le suroxyde manganique. *Klaproth* a trouvé son poids spécifique de 6,115, et *Magnus* de 6,1379. Quant à moi, je l'ai trouvé variable dans différentes parties d'un même régule. Cette circonstance tient à ce que le métal se contracte beaucoup au moment de sa solidification, et à ce qu'il se forme, comme pour le sélénium, des cavités plus ou moins grandes dans la masse, quand la partie extérieure est assez ferme pour supporter la pression de l'air atmosphérique. Dans un grand nombre de pesées, je n'ai jamais trouvé la même densité;

mais en opérant sur des échantillons que j'avais choisis avec soin, et que j'ai trouvés ensuite exempts de bulles intérieures, j'ai obtenu pour le poids spécifique du tellure des nombres compris entre 6,2324 et 6,2578. La moyenne de cinq expériences est 6,2455; cependant il est probable que le nombre le plus fort soit le plus exact. Il est très-difficile de peser le tellure à l'état pulvérisé; car la poudre de tellure repousse l'eau en tout point comme les fleurs de soufre, et il y en a beaucoup qui reste à la surface de l'eau, et s'élève le long des bords du vaisseau.

Le tellure est à peu près aussi fusible que l'antimoine; à une température plus élevée, il entre en fusion et peut être distillé. A l'état de gaz il a, d'après *Magnus*, une odeur particulière, qui ne ressemble pas à celle de l'oxyde sélénique. Chauffé au contact de l'air, il prend feu et brûle avec une flamme d'un bleu vif, verdâtre sur les bords; et il jette une fumée blanche et épaisse, qui, lorsque le tellure est pur, a une odeur acidule, mais répand une odeur de raifort pourri, lorsque le tellure contient du sélénium. Cette circonstance est si ordinaire, que *Klaproth* a regardé l'odeur dont il s'agit comme un caractère particulier pour distinguer le tellure. Le tellure possède ce genre de solubilité dans l'acide sulfurique, qui caractérise les corps basigènes (à l'exception de l'oxygène), c'est-à-dire, la propriété de se dissoudre sans être oxydé. Si l'on mêle de l'acide sulfurique concentré avec du tellure en poudre, cet acide en dissout une partie, et prend une belle couleur rouge purpurine. Dans cette dissolution le métal ne se trouve pas à l'état d'oxyde, et par l'eau il peut en être précipité à l'état métallique. A une température élevée, il se dissout en s'oxydant, et dégage de l'acide sulfureux; mais alors la dissolution est incolore, et contient du sulfate tellurique. Le tellure est aussi oxydé et dissous par l'acide nitrique.

Le tellure constitue, avec l'oxygène, le soufre et le sélénium, la classe des corps *amphides* ou acido-basigènes; et, sous ce point de vue, il est très-remarquable en chimie. En le faisant bouillir avec une dissolution d'hydrate potassique qui soit assez concentrée pour cristalliser par le refroidissement, on obtient une liqueur d'un beau rouge de pourpre, qui perd sa couleur tant par le refroidissement que par la dilution. La cause de ce phénomène est qu'à une température élevée il se forme dans la liqueur du tellurite et du tellurure potassiques, absolument comme dans la

dissolution du soufre au moyen d'un alcali; mais les affinités du tellure étant très-faibles, ces combinaisons n'ont point de stabilité: lorsqu'on abaisse la température ou qu'on étend la liqueur, le potassium réduit l'acide tellureux, et le tellure se précipite. Les mêmes phénomènes s'observent lorsqu'on fait chauffer un mélange intime de tellure et de carbonate potassique. L'acide carbonique est expulsé, et l'alcali transformé en tellurite et en telluribase; vient-on à verser de l'eau sur la masse saline, le métal alcalisable s'oxyde, le tellure se sépare, et la dissolution contient de l'alcali caustique.

Le poids atomique du tellure est 802,120. Son atome peut être exprimé par le symbole Te, et, dans les combinaisons où il joue le rôle de corps basigène, par le symbole +; ainsi, $\overset{+}{\text{K}}$ signifie tellurure potassique.

Combinaisons du tellure avec l'oxygène. On n'a connu longtemps au tellure qu'un seul degré d'oxygénation, savoir, l'acide tellureux, que les chimistes appellent généralement *oxyde de tellure*; mais les expériences détaillées que j'ai faites dans le but de découvrir les propriétés du tellure, m'ont déterminé à substituer le nom d'*acide tellureux* à cette dernière dénomination. Quelque probable que soit l'existence d'un degré inférieur d'oxygénation du tellure correspondant aux oxydes les moins oxygénés du molybdène et du vanadium, je n'ai pu jusqu'ici réussir à me le procurer. Le tellure a deux degrés d'oxygénation connus: l'un se comporte comme une faible base avec les acides, et comme un acide faible avec les alcalis; l'autre est un acide sans propriétés basiques.

Acide tellureux; oxyde de tellure. Ces deux noms s'appliquent à un seul et même corps. On l'obtient soit en oxydant le métal à l'air libre, au moyen d'une température élevée, soit en le dissolvant dans l'acide nitrique, soit enfin en décomposant le chlorure de tellure par l'eau. Le tellure réduit en poudre et arrosé avec de l'acide nitrique pur, d'un poids spécifique de 1,25, se dissout avec violence; et si, après les cinq premières minutes, on verse la liqueur limpide dans de l'eau, celle-ci précipite de l'acide tellureux en flocons blancs, qui sont l'acide tellureux hydraté. Mais lorsqu'on abandonne la dissolution de l'acide tellureux pendant quelques heures à elle-même, ou qu'on favorise la dissolution

pendant un quart d'heure par la chaleur, l'acide dissous se sépare en grains cristallins, qui enveloppent le métal non dissous, de manière à le soustraire au contact de l'acide nitrique. Dès lors la liqueur acide n'est plus précipitée par l'eau; elle ne contient plus que très-peu d'acide tellureux, et l'on peut en séparer complètement l'acide nitrique par l'évaporation, à une température qui ne dépasse pas 100 degrés. Si l'on a d'abord réduit le tellure en poudre fine, et qu'on remue souvent la masse pendant la dissolution, le tellure peut à la fin s'oxyder complètement, ce qui serait impossible dans des circonstances contraires. La masse qui s'est déposée sous la forme de grains est de l'acide tellureux isomérique avec celui que l'eau précipite de l'acide nitrique. Je donnerai le nom d'acide "tellureux à la modification grenue, et celui d'acide 'tellureux à l'autre modification.

L'acide "tellureux forme une masse cristalline à grains fins, qui, lorsqu'elle s'est déposée lentement, laisse apercevoir des cristaux octaédriques au microscope. On obtient ces cristaux sous un volume assez grand pour qu'on puisse distinguer leur forme à l'œil nu, en étendant avec de l'eau bouillante une dissolution également bouillante de chlorure de tellure dans l'acide chlorhydrique, et en laissant le mélange se refroidir lentement; par ce moyen l'acide tellureux se prend insensiblement en cristaux d'acide "tellureux. Les cristaux formés au sein de l'acide nitrique ne renferment point d'acide nitrique, ou n'en contiennent que la quantité qu'ils peuvent emprisonner comme de l'eau de décrépitation; cette quantité ne s'élève pas à $\frac{1}{2}$ pour cent de leur poids, et ils la perdent avec pétitement par la chaleur. Si le tellure contient du sélénium, on peut, au moyen de la fusion, débarrasser l'acide tellureux de la majeure partie, mais non de la totalité de l'acide sélénieux. Quelquefois l'acide tellureux qu'on obtient est jaune; dans le cas où cette coloration n'est pas due au cuivre ou au fer, ce qui ne peut avoir lieu avec du tellure exempt de matières étrangères, elle provient de substances organiques contenues dans les réactifs. Ces substances s'unissent à l'acide tellureux. Lorsqu'on chauffe un pareil acide dans un tube de verre scellé en bas, il noircit et jette une légère fumée; après quoi il se redissout sans couleur. L'acide tellureux paraît d'abord être insipide, mais il donne ensuite une saveur métallique très-désagréable et analogue à celle des sels d'argent. Mis en contact avec du papier de

tournesol humide, il n'en altère pas la couleur dans le premier moment; mais après un long intervalle de temps le papier devient rouge aux points de contact. Il n'est que très-peu soluble dans l'eau; la dissolution ne rougit pas le papier de tournesol, et, lorsqu'on la fait évaporer, elle laisse l'acide dissous sous la forme d'un enduit pulvérulent. Soumis à l'action de la chaleur, l'acide tellureux prend une belle couleur jaune de citron, qui repasse au blanc par le refroidissement. A une chaleur rouge naissante, il fond en un liquide clair, transparent et jaune foncé, qui, par le refroidissement, se prend en une masse blanche nettement cristalline, et facile à détacher du creuset; cette solidification dégage assez de chaleur pour que la masse paraisse redevenir faiblement incandescente. Fondu en très-petite quantité, par exemple en petites gouttes, il se congèle souvent en un verre incolore et transparent. Lorsque, après l'avoir fondu au bain de sable, dans un vaisseau de verre, on le laisse refroidir avec le bain, il donne une masse entièrement composée d'un amas de cristaux volumineux, demi-transparents, mais irréguliers, qu'on peut isoler en brisant la masse avec précaution. On n'a pas encore déterminé la forme de ces cristaux.— L'acide tellureux est moins volatil que le métal; chauffé à l'air libre, il fume; mais en opérant dans un creuset muni de son couvercle, on peut le fondre sans lui faire éprouver une perte de poids sensible. Lorsque la surface de l'acide en fusion a le contact de l'air, il peut être sublimé insensiblement; alors il se dépose la plupart du temps sous la forme de poudre, rarement sous celle de cristaux, du moins dans des expériences en petit. Cette sublimation se fait comme celle du tellure, excepté qu'en place de gaz hydrogène il faut conduire de l'air atmosphérique sur l'acide fondant. Lorsqu'on le fait fondre sur du charbon, il est réduit avec une espèce de détonation, et la plus grande partie du tellure se volatilise. Mêlé avec du charbon, il est facilement réduit dans un vaisseau fermé; mais le métal ne se rassemble qu'avec difficulté en une masse compacte. Veut-on par conséquent réduire, par la voie sèche, le tellure de l'acide tellureux, il faut, après avoir mêlé cet acide avec du charbon, faire passer sur le mélange un courant de gaz hydrogène, de la manière qui a été décrite à propos de la distillation du tellure. L'acide tellureux est bien aussi réduit par le gaz hydrogène seul, mais ce n'est qu'à la température à laquelle le métal se volatilise; et, l'acide étant constamment fondu, la réduc-

tion ne s'opère que très-lentement. Dans une boule de verre, au-dessus de la lampe à esprit-de-vin, cette réduction exige un temps tellement long, qu'elle doit être considérée comme impraticable. Lorsqu'il contient du sélénium, celui-ci se réduit en premier lieu, et vient se déposer, sous la forme d'une poudre rouge, sur les parties les moins chaudes de l'appareil.

L'acide tellureux est peu soluble dans les acides, et il n'est dissous qu'en petite quantité par l'ammoniaque ou les carbonates alcalins, à moins qu'on ne le fasse bouillir longtemps avec ces corps; la potasse et la soude caustiques le dissolvent, au contraire, sur-le-champ.

Dans les essais chimiques par la voie pyrognostique, l'acide tellureux se comporte à peu près comme l'oxyde antimonique; mais on peut distinguer ces deux corps, parce que le dernier est beaucoup plus volatil, et que, dans les expériences au chalumeau, lorsqu'on chauffe de nouveau l'endroit où l'oxyde s'est déposé, l'oxyde antimonique se volatilise en laissant la place vide, pendant que l'acide tellureux forme de petites gouttes incolores, qui ne se volatilisent qu'à une température encore plus élevée. On peut aussi distinguer ces deux oxydes, en ce que l'enduit laissé par l'antimoine sur le charbon disparaît dans le feu de réduction sans colorer la flamme, ou bien en la colorant en bleu; tandis qu'au contraire l'oxyde tellurique communique une très-belle couleur verte aux bords de la flamme.

Acide tellureux. Outre la méthode rapportée plus haut, par l'acide nitrique, on l'obtient en précipitant le chlorure de tellure, au moyen de l'eau froide. Toutefois, l'acide préparé de cette manière est souvent difficile à débarrasser du chlorure de tellure. Mais la méthode la plus avantageuse pour préparer cet acide consiste à fondre l'acide tellureux avec un poids égal au sien de carbonate potassique, aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide carbonique; à dissoudre le tellurite potassique dans l'eau et à le mêler avec de l'acide nitrique; jusqu'à ce que la liqueur contienne un excès d'acide suffisant pour rougir distinctement le papier de tournesol. On fait macérer le précipité pendant quelques heures dans la liqueur acide; et si, pendant cette opération, le mélange perd la propriété de réagir à la manière des acides, on y ajoute un peu plus d'acide libre. Le précipité produit est blanc et volumineux; on le jette sur le filtre, on le lave avec de l'eau à la glace, et on le

fait sécher à l'air libre, sans le secours de la chaleur. Il constitue l'acide tellureux hydraté. Cet acide forme une masse légère, blanche, terreuse, et d'une saveur âcre et métallique. Il rougit instantanément le papier de tournesol humide. A l'état humide, il se dissout en quantité notable dans l'eau. La dissolution rougit le papier de tournesol. Chauffée au delà de + 40 degrés, elle laisse déposer de l'acide tellureux hydraté en grains, et perd de cette manière la propriété de rougir le tournesol. Lorsqu'on essaye de dessécher l'acide par la chaleur, il se transforme en acide tellureux, devient grenu et se dissipe dans l'eau, qui se dégage en abondance, et qui y était en partie combinée chimiquement, en partie imbibée mécaniquement. Souvent ce phénomène se produit pendant qu'on lave l'acide sur le filtre, et sans qu'on sache à quelle cause l'attribuer. Il commence alors à passer un liquide laiteux, qui rougit le papier de tournesol, mais qui ne tarde pas à déposer de l'acide tellureux et à perdre toute réaction acide. L'acide tellureux hydraté est très-soluble dans l'acide nitrique et dans d'autres acides. La dissolution dans l'acide nitrique donne bientôt de l'acide tellureux; il n'en est pas de même pour la combinaison avec d'autres acides. L'ammoniaque caustique et les carbonates alcalins le dissolvent aisément; ceux-ci passent, dans ce phénomène, à l'état de bicarbonates. C'est l'acide tellureux qui joue le rôle d'acide dans les tellurites, et celui de base dans quelques sels que cet acide, à l'instar des acides vanadique, molybdique et tungstique, peut former avec des acides plus forts. On ignore encore s'il existe des combinaisons de l'acide tellureux; mais il est probable que ces combinaisons existent, puisque les deux combinaisons isomériques correspondantes de l'acide tellurique donnent des sels d'espèces différentes.

L'acide tellureux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Tellure.....	80,04	1
Oxygène.....	19,96	2

Poids atomique, = 1002,12; formule, = TeO^2 ou $\ddot{\text{Te}}$. Sa capacité de saturation s'élève à 9,98, ou à la moitié de son oxygène; mais il forme de préférence des quadritellurites, dans lesquelles sa capacité de saturation est de 2,99, ou de $\frac{1}{8}$ de la quantité d'oxygène qu'il contient.

Acide tellurique. Il se forme en petite quantité lorsqu'on dis-

sout le tellure dans l'eau régale. On l'obtient combiné avec la potasse, en faisant fondre l'acide tellureux à une chaleur très-moderée, avec du salpêtre, ainsi que je le ferai voir à propos des tellurates. Mais le moyen le plus sûr de le préparer est le suivant : On fait fondre l'acide tellureux avec un poids égal au sien de carbonate potassique ou sodique, on dissout la masse dans l'eau, et, après avoir mêlé la dissolution avec un poids d'hydrate potassique égal à celui du carbonate employé, on conduit à travers le mélange un courant de gaz chlore jusqu'à saturation complète. Dans cette opération, il se forme un précipité qui, à la fin de l'expérience, doit s'être redissous intégralement. Alors on ajoute un peu de chlorure barytique à la dissolution. Le soufre et le sélénium que le tellure pouvait contenir se précipitent à l'état de sulfate et de séléniat barytiques; après avoir séparé ces sels par la filtration, on sursature la liqueur par de l'ammoniaque, et on la mêle avec une dissolution de chlorure barytique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le précipité est du tellurate barytique. Volumineux dans le commencement, il devient bientôt grenu, et tombe lourd au fond. Si ce phénomène n'a pas lieu, c'est que le précipité contient encore de l'acide tellureux. On lave le sel sur le filtre avec de l'eau froide; comme il n'y est pas entièrement insoluble, on concentre la liqueur filtrée et l'eau de lavage par l'évaporation, pour que la portion dissoute puisse se déposer, et, après la dessiccation, on mêle 4 parties de ce sel barytique avec 1 partie d'acide sulfurique concentré et 4 parties d'eau, et on les y laisse digérer jusqu'à ce que la décomposition, qui se fait sans difficulté, soit complète. On peut aussi dissoudre le tellurate barytique dans l'acide nitrique, et précipiter la baryte avec de l'acide sulfurique dilué; mais je donne la préférence à la première méthode. On filtre la dissolution, et on la concentre au bain-marie; après quoi on la fait cristalliser par l'évaporation spontanée. Si l'on a employé de l'acide nitrique, il faut pousser l'évaporation au bain-marie jusqu'à siccité, redissoudre l'acide tellurique et le faire cristalliser. Une dissolution épaisse le fournit en cristaux assez volumineux. Pour les débarrasser de l'acide sulfurique qu'on peut avoir ajouté en excès, on les réduit en poudre, et on les lave avec de l'alcool concentré; après quoi on les redissout pour les faire cristalliser de nouveau.

On peut aussi précipiter l'acide tellurique au moyen d'une dis-

solution de chlorure plombique, délayer le précipité bien lavé dans l'eau; et le décomposer par le gaz sulfide hydrique. Dès que la liqueur contient du gaz sulfide hydrique libre, ce qu'on reconnaît à l'odeur, on y délaye encore un peu de tellurate plombique humide, jusqu'à ce que l'odeur du gaz sulfide hydrique se soit dissipée; cela fait, on filtre la liqueur et on l'évapore. Ce procédé est basé sur ce que l'acide tellurique n'est pas décomposé tout de suite par le gaz sulfide hydrique, et qu'on peut ajouter le tellurate plombique en léger excès, sans qu'il se dissolve dans l'acide.

L'acide ainsi obtenu a les propriétés suivantes : Il forme des cristaux assez volumineux, prismatiques et hexagonaux, avec deux faces plus larges et des sommets très-obtus à quatre faces; ces cristaux se groupent souvent en forme de croix et deviennent cannelés, comme le salpêtre, par la réunion dans le sens de leur longueur. Une dissolution chaude et concentrée, ainsi qu'une liqueur contenant de l'acide sulfurique et abandonnée à l'évaporation spontanée, le fournissent en prismes plus réguliers, mais plus courts. Sa saveur n'est pas acide, mais métallique, et à peu près semblable à celle du nitrate d'argent. Il rougit le papier de tournesol, mais difficilement, si la dissolution est étendue. L'eau le dissout en grande quantité, mais avec lenteur. L'eau bouillante le dissout en toute proportion. Évaporée au bain d'eau jusqu'à siccité, la dissolution forme d'abord un sirop épais, qui se prend en cristaux par le refroidissement, mais laisse l'acide sous la forme d'une masse amorphe et d'un blanc de lait, après la dessiccation complète à $+ 100$ degrés. Arrosée d'eau, cette masse se résout d'abord en flocons demi-transparentes, pour se dissoudre ensuite avec lenteur. L'acide est soluble dans l'alcool aqueux, mais peu ou point du tout dans l'alcool anhydre. Une dissolution saturée dans l'eau est précipitée par l'alcool. Il n'est pas décomposé par l'alcool à l'ébullition; en évaporant l'alcool, on le retrouve sans changement. L'acide cristallisé contient de l'eau, qu'il ne perd pas à $+ 100$ degrés. A une température un peu plus élevée, il perd 15,6 pour cent d'eau, sans changer de forme. Après quoi il paraît faiblement jaunâtre, mais redevient d'un blanc de lait en refroidissant. Dès lors il paraît être insoluble dans l'eau froide; mais par une longue digestion, et principalement à l'ébullition, il se redissout complètement, bien qu'avec lenteur, même à l'ébul-

lition. Exposés à une température plus élevée encore, mais inférieure au rouge, les cristaux perdent toute leur eau, et se transforment en une masse d'un beau jaune orangé, sans changer de forme. Or, cette substance jaune a des propriétés tout à fait différentes de celles du corps qui lui a donné naissance, et constitue une modification isomérique de l'acide tellurique, que nous appellerons acide ^αtellurique, tandis que nous donnerons le nom d'acide ^βtellurique à la modification précédente, afin de conserver, dans les noms, l'analogie que ces acides ont avec les modifications correspondantes de l'acide tellureux.

L'acide ^αtellurique est complètement insoluble dans l'eau tant froide que bouillante, dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, dans l'acide nitrique bouillant, et dans une dissolution bouillante d'hydrate potassique; celle-ci lui cède, à la vérité, de la potasse, mais ne le dissout pas, à moins qu'elle ne soit extrêmement concentrée, auquel cas elle le transformerait en acide ^βtellurique. On l'obtient avec la couleur la plus belle, en le préparant au moyen d'un groupe de petits cristaux. Les cristaux volumineux donnent de l'acide ^αtellurique plus pâle; mais celui-ci est le plus pâle lorsqu'il a été préparé au moyen d'un acide préalablement pulvérisé. Dans ce cas, il se délaye facilement dans l'eau, avec laquelle il forme un lait jaune qui traverse le filtre et se clarifie difficilement. A une température élevée, insuffisante pour fondre l'acide tellureux, il développe du gaz oxygène, et laisse de l'acide tellureux blanc et pulvérulent. La température à laquelle il perd la dernière portion d'eau, et celle qui lui fait abandonner de l'oxygène, sont tellement rapprochées l'une de l'autre, qu'il se forme souvent de l'acide tellureux au fond du creuset, lorsqu'on veut chasser l'eau des parties supérieures. Dans ce cas, on extrait l'acide tellureux par de l'acide chlorhydrique, qui ne dissout pas l'acide jaune. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, l'acide jaune se dissout lentement et avec dégagement de chlore.

Les deux modifications de l'acide tellurique donnent des sels particuliers, qui, avec la même base, diffèrent autant que les modifications de l'acide. Lorsqu'on sature l'acide tellurique dissous par un alcali, en versant l'alcali dans l'acide, il se forme un précipité d'une apparence telle, qu'on dirait que l'acide contient un corps étranger en dissolution; mais ce précipité n'est autre chose qu'un sursel peu soluble qui se redissout par la saturation ulté-

rieure. Les sels de l'acide ^htellurique s'obtiennent en saturant l'acide dissous; ceux de l'acide ^ttellurique se préparent soit avec l'acide tellureux et des nitrates, soit en chauffant légèrement les ^htellurates.

L'acide tellurique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Tellure.	72,78	1
Oxygène.	27,22	3

Poids atomique, = 1102,12; formule, = TeO³ ou $\overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}$. Sa capacité de saturation s'élève à 9,09, ou au tiers de son oxygène. A l'instar de l'acide tellureux, il donne de préférence des bi- et des quardisels. A la chaleur rouge, ses sels perdent de l'oxygène et se convertissent en tellurites.

L'acide tellurique cristallisé résulte de la combinaison d'un atome d'acide avec 3 atomes d'eau. Sa formule est $\overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_3$, et il contient 23,43 pour cent d'eau. L'acide effleuri contient un atome des deux corps, et il renferme 9,26 pour cent d'eau. Sa formule est, par conséquent, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$.

Telluride hydrique, acide tellurhydrique. Quand on dissout un tellurure alcalin terreux ou métallique, ou du fer telluré, dans de l'acide chlorhydrique, il se développe un gaz qui ressemble tellement au gaz sulfide hydrique, qu'on aurait de la peine à l'en distinguer par l'odeur. Ce gaz rougit le papier de tournesol, se dissout dans l'eau et produit des sels particuliers, en se combinant avec les telluribases alcalines. C'est le telluride hydrique. Sa dissolution dans l'eau est incolore et limpide; mais quand on la met en contact avec l'air ou le chlore, elle se décompose, prend une couleur brune, et laisse déposer du tellure, qui se redissout lorsqu'on ajoute ensuite plus de chlore, avec lequel il forme du chlorure tellurique. Le telluride hydrique a toutes les propriétés du sulfide hydrique. Comme lui, il réduit toutes les dissolutions métalliques et précipite des tellurures. Quand on le met en contact avec les alcalis ou les terres alcalines, ceux-ci sont décomposés, et il se forme des telluribases solubles dans l'eau. Sa composition paraît être analogue à celle du gaz sulfide hydrique; de sorte que quand il décompose des oxybases, il ne se forme que de l'eau et des telluribases, sans qu'aucun des principes reste en excès.

Le telluride hydrique a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Tellure.....	98,458	1
Hydrogène.....	1,542	2

Poids atomique, = 814,648; formule, = TeH ou H_2 . Sous forme de gaz, il se compose de 1 volume de gaz de tellure et de 2 volumes de gaz hydrogène, condensés en 2 volumes. Son poids spécifique calculé est = 5,1205.

On avait dit que le tellure possédait encore un degré moins élevé de combinaison avec l'hydrogène, et que ce degré prenait naissance quand on exposait de l'eau chargée de gaz telluride hydrique à l'action de l'air ou du gaz oxygène; il se forme alors un précipité brun clair, et l'hydrogène est oxydé. *Ritter*, qui le premier fit cette observation, regarda ce dépôt comme du tellure d'hydrogène; mais *Magnus* a démontré que c'était du tellure dans le plus grand état de division, et qu'il ne renfermait point d'hydrogène. Le métal alors se précipite comme le soufre et le sélénium en pareille circonstance.

Sulfures de tellure. A. *Sulfide tellureux.* Le soufre et le tellure peuvent être fondus ensemble en toutes proportions. Très-peu de tellure rend le soufre rouge; l'addition d'une plus grande quantité lui donne une teinte plus foncée, et enfin noire. Une combinaison en proportions définies, correspondante à l'acide tellureux, est le sulfide tellurique, que l'on obtient en décomposant l'acide tellureux par le gaz sulfide hydrique. On obtient un précipité qui est d'abord d'un brun clair, et devient peu à peu d'un brun foncé presque noir. A l'état sec, il est pulvérulent. Ce sulfide ne fond pas complètement quand on le chauffe; il se ramollit seulement et devient vésiculeux, et quand on augmente la chaleur, il commence à se décomposer: il se sublime un soufre rougeâtre, qui se colore peu à peu en noir par du tellure, qui se volatilise en même temps. Enfin, il ne reste que du tellure. Si le sulfure de tellure contenait un autre sulfure métallique, le soufre de celui-ci serait expulsé par le tellure et se dégagerait également. Le sulfide tellureux se dissout dans une lessive bouillante de potasse caustique, et la colore en jaune foncé. L'ammoniaque caustique ne le dissout que quand il est encore humide et que l'alcali est très-concentré; l'ammoniaque étendue ne l'attaque presque point. Quand on le fait bouillir avec des sulphydrates, ces derniers sont décomposés, et le sulfide hydrique en est chassé. Ces dissolutions renferment des

sulfosels particuliers, appelés *sulfotellurites*. Quand on les expose à l'action de l'air, la sulfobase s'oxyde, et le sulfide se rassemble à la surface du liquide, sous forme d'une pellicule métallique grise, qui devient de plus en plus épaisse. Cette pellicule n'est pas cristalline, et quand elle est sèche, elle ne conduit pas l'électricité.

Le sulfide tellureux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Tellure.....	66,6	1
Soufre.....	33,4	2

Poids atomique, = 1204,44; formule, = TeS^2 ou $\overset{\text{II}}{\text{Te}}$.

Quand on mêle la dissolution d'acide tellureux avec une dissolution de persulfure de potassium, il se forme un précipité jaune foncé, qui paraît être un degré supérieur de sulfuration du tellure. Mais, au bout de quelques instants, il se décompose absolument comme le persulfure rouge de plomb, et devient noir, en se transformant en un mélange de sulfide tellureux et de soufre.

B. *Sulfide tellurique*. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique dans une dissolution d'acide tellurique. D'abord la liqueur n'éprouve pas de changement; mais lorsqu'on l'expose à la chaleur de l'étuve dans un flacon bouché, elle se colore, après quelque temps, en brun clair, et la surface intérieure du flacon finit par se revêtir d'une couche de sulfide tellurique qui est douée de l'éclat métallique, et dont on peut séparer la liqueur claire et incolore par la décantation. On peut facilement détacher le sulfide en paillettes cohérentes. Il n'a pas été examiné d'avantage.

Le sulfide tellurique a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Tellure.....	57,066	1
Soufre.....	42,934	3

Poids atomique, = 1405,61; formule, = TeS^3 ou $\overset{\text{III}}{\text{Te}}$.

Telluribases et tellurides. Le tellure se combine aisément avec les autres métaux, à l'égard desquels il se comporte, dans les combinaisons qu'il forme, comme le soufre dans les sulfures. Les tellurures des métaux électropositifs sont appelés *telluribases*, et les combinaisons du tellure avec les métaux électronégatifs, *tellurides*. Ils se combinent entre eux, et de là résulte une classe particulière de sels, nommés *tellurisels*. La nature nous en offre quelques-uns

dans les mines d'or de Transylvanie, qui sont des telluraures argentique et plombique.

Tellurure potassique. Suivant *Davy*, le tellure s'unit au potassium avec production de lumière. *Davy* a obtenu ce même composé en chauffant dans une cornue de verre un mélange intime de 100 parties d'acide tellureux, 20 de potasse et 10 de charbon. La réduction se faisait de même avec production de lumière, et avant que la chaleur de la cornue n'eût atteint le rouge. Le composé n'entre pas en fusion au-dessous de la chaleur rouge. S'il renferme une quantité suffisante de tellure, il se dissout totalement dans l'eau, sans le moindre dégagement de gaz, et la liqueur devient d'un rouge pourpre. S'il contient moins de tellure, l'alliage est gris, et se dissout en dégageant un peu d'hydrogène. Quand on abandonne cette dissolution à l'air, elle se recouvre en quelques minutes d'une mince pellicule de tellure, qui augmente continuellement, jusqu'à ce qu'enfin tout le tellure se soit séparé. Si l'on verse de l'acide chlorhydrique dans la dissolution aqueuse du tellurure potassique, il se dégage du gaz telluride hydrique avec effervescence. On n'a pas encore examiné les propriétés des telluribases proprement dites, $\overset{+}{K}$, $\overset{+}{Na}$, $\overset{+}{NH}$, etc. Il serait peut-être difficile de les produire, par la voie sèche, sans l'emploi des métaux alcalisables à l'état de régules; la manière la plus facile de les obtenir est de les préparer par la voie humide, en saturant l'oxybase avec du telluride hydrique, et en ajoutant ensuite une petite quantité d'hydrate de cette base. La combinaison qui se forme si facilement par la calcination du tellure avec un alcali et du charbon en poudre, est un pertellurure qui paraît contenir 4 atomes de tellure sur 1 atome de radical, et correspondre aux quadritellurites et aux quadritellurates, qui se forment de préférence et avec tant de facilité. En faisant fondre le tellure avec du cyanure ferrosopotassique anhydre, on obtient une masse homogène grise; quand on ajoute de l'eau à cette masse, le cyanure se dissout, et le tellure reste sous forme de poudre grise.

Tellurure aluminique. On l'obtient, d'après *Wöhler*, en faisant fondre du tellure avec de l'aluminium. La combinaison s'opère avec tant de violence, que, lorsqu'on mêle les deux métaux à l'état de poudre et qu'on chauffe le mélange, il se produit un feu assez intense pour que la masse entière soit projetée hors du vase avec ex-

plosion. Pour éviter cet accident, il faut employer le tellure en morceaux. Le tellure aluminique est une masse métallique noire, affaissée, cassante, qui répand à l'air une forte odeur de telluride hydrique, et dégage ce gaz avec violence quand on le jette dans l'eau. Mis sur du papier, il s'entoure peu à peu d'un anneau de tellure métallique, dont la périphérie extérieure est brune : cet anneau est formé par la décomposition du telluride hydrique.

Tellure glucyque. Le tellure et le glucyum se combinent sans dégagement de lumière : c'est une poudre grise, qui répand à l'air l'odeur du telluride hydrique, et dégage ce gaz avec violence dans l'eau pure.

Séléniure tellurique. On l'obtient en faisant fondre ensemble le tellure et le sélénium ; la combinaison s'effectue sans dégagement de lumière. Le composé qui en résulte a un éclat métallique ; il est très-fusible et volatil, de manière qu'on peut le distiller. Chauffé à l'air, il s'oxyde, et forme des gouttes incolores, limpides, qui paraissent être une combinaison de l'acide sélénieux avec l'acide tellureux.

3. *Arsenic (arsenicum).*

L'arsenic se rencontre très-fréquemment dans la nature, quelquefois à l'état métallique, plus souvent combiné avec le soufre ou avec les métaux, ou bien à l'état oxydé, en combinaison avec des terres et des oxydes métalliques. Il se volatilise de quelques volcans, et se sublime avec d'autres produits volcaniques. L'arsenic est connu très-anciennement. *Aristote* fait mention d'une combinaison de ce corps avec le soufre, sous le nom de *sandaraque*, et *Dioscoride* se servait déjà du mot ἀρσενικόν (*arsenicum*). *Paracelse* savait que l'arsenic blanc peut être réduit à l'état de métal, et on possède depuis la fin du dix-septième siècle des préceptes pour opérer cette réduction. Il est très-facile de se procurer de l'arsenic en mêlant l'arsenic blanc avec de la poudre de charbon, ou de l'huile, et chauffant le mélange dans une cornue de verre jusqu'au rouge. Le métal réduit se sublime à la partie supérieure et moins chaude du vase, où il forme une croûte d'un gris d'acier, douée de l'éclat métallique. Mais le meilleur moyen pour l'obtenir consiste, d'après *Scheele*, à mêler une partie d'arsenic blanc avec trois parties de flux noir, à introduire le mélange dans un creuset de Hesse,

sur lequel on renverse un autre creuset, dont on lute les jointures. On place ensuite les deux creusets dans un morceau de tôle échancrée de manière à ce que le creuset supérieur soit garanti contre l'action de la chaleur, et puisse être maintenu froid. On chauffe alors le creuset inférieur jusqu'au rouge vif; l'arsenic se réduit, et se sublime dans le creuset supérieur froid, où il forme une couche métallique cristalline, que l'on peut détacher du creuset par un coup de marteau, de manière à l'obtenir en un seul morceau. On peut encore se procurer l'arsenic en sublimant avec un peu de poudre de charbon l'arsenic naturel (pour réduire l'acide arsénieux qui pourrait s'y trouver), qu'on rencontre souvent dans le commerce sous le nom de cobalt testacé (*Scherbenkobalt*). La majeure partie de ce corps est de l'arsenic natif, et se sublime; il reste au fond de la cornue des arséniures de fer, de cobalt et de nickel. On casse la cornue et on enlève le sublimé.

L'arsenic a une couleur gris d'acier et beaucoup d'éclat. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,0814; d'après *Dulong* et *Petit*, = 0,081. Son poids spécifique, à l'état de pureté, est de 5,70. *Guibourt* a trouvé qu'en exposant l'arsenic à la chaleur rouge, dans une cornue de porcelaine qui en est remplie, il possède, après le refroidissement, beaucoup plus de brillant, et que sa densité s'élève à 5,959. A +180 degrés, il commence à se volatiliser, sans entrer en fusion; mais il supporte la chaleur rouge commençante à laquelle est soumis le vase distillatoire, avant que, entouré d'une atmosphère de gaz arsenical, il se volatilise complètement. Si l'arsenic ainsi chauffé vient à être refroidi avant qu'il se sublime, il ne présente pas l'aspect d'une masse fondue, mais il se trouve aggloméré, et a le poids spécifique aussi élevé que celui qui vient d'être indiqué. Le gaz de l'arsenic est incolore; son poids spécifique est, d'après les expériences de *Dumas*, = 10,39. Calculé d'après le poids atomique de l'arsenic, il ne pèse guère que la moitié, ou 5,1949. Cette circonstance démontre que le gaz de l'arsenic, comme celui du phosphore, renferme, comparativement à l'oxygène, pour le même volume, deux fois autant d'atomes simples que le gaz oxygène. Mais plus bas nous trouverons que le gaz de l'arsenic combiné avec l'hydrogène (à l'état de gaz arséniaire trihydrique), recouvre son poids normal, ainsi que cela arrive pour le soufre et le phosphore. Le gaz de l'arsenic, de même que la

poudre métallique suspendue dans l'air, a une forte odeur d'ail, semblable à celle du phosphore, et facile à reconnaître. L'arsenic, en se condensant, forme des cristaux irréguliers et difficiles à déterminer; ce sont, d'après *Mitscherlich*, des rhomboédres identiques avec ceux du tellure et de l'antimoine. On prétend qu'en soumettant l'arsenic à une forte pression, il peut être fondu, et qu'une fois liquéfié, on peut le couler dans des moules; mais cette assertion paraît erronée. Il est très-cassant et très-facile à réduire en poudre. A l'air, sa surface se ternit et prend une couleur noire. Mêlé avec du nitre et enflammé, il détone fortement; son mélange avec du chlorate potassique peut être enflammé par un coup de marteau, et il détone alors avec violence. Chauffé dans du gaz oxygène, il prend feu, brûle avec une flamme bleue pâle, et se convertit en acide arsénieux.

L'atome de l'arsenic pèse 470,042; comme le phosphore, il a une grande tendance à se combiner par deux atomes avec d'autres corps. Son atome double, =As, pèse 940,084.

L'arsenic a trois degrés connus d'oxydation: le sous-oxyde arsénique, l'acide arsénieux et l'acide arsénique.

1° *Sous-oxyde arsénique*. On l'obtient par l'oxydation de l'arsenic à l'air libre. Dans cette action, le métal noircit quelquefois seulement à la surface; tandis que d'autres fois il se transforme totalement en une poudre noire. La tendance de l'arsenic à s'oxyder est souvent si grande, qu'il se transforme en peu de temps en poudre. Mais souvent aussi j'en ai eu qui se conservait pendant plusieurs années dans des vases ouverts sans s'altérer. Suivant les expériences de *Bonsdorff*, l'arsenic se conserve parfaitement intact dans l'air sec; il noircit, au contraire, assez rapidement lorsqu'on l'expose à un air saturé d'humidité, par exemple sous une cloche qui couvre un vase plein d'eau. Ce changement est très-rapide à une température de +30° à +40°. L'arsenic cristallisé noircit plus promptement que la partie plus dense et d'un poli miroitant, qui, pendant la sublimation, s'est déposée à la paroi interne du verre. Cependant, cette oxydabilité inégale à l'air, qu'on remarque souvent pour l'arsenic provenant de différents modes de préparation, pourrait bien tenir à plusieurs modifications allotropiques, produites par l'influence d'une température inégalement élevée, ou par d'autres circonstances qu'on ignore encore, ainsi que cela arrive pour le phosphore. On obtient aussi le sous-oxyde pendant la

préparation de l'arsenic; car ce qui se sublime en premier lieu est du sous-oxyde, dont les couches très-minces, vues par transparence, ont une couleur brunâtre. Lorsqu'on chauffe le sous-oxyde, il se décompose; il se sublime d'abord de l'acide arsénieux, puis de l'arsenic métallique. Traité par un acide, il subit le même changement; l'acide dissout de l'acide arsénieux, et laisse de l'arsenic métallique. On n'a pas encore examiné si l'oxyde noir est susceptible de se combiner avec les oxydes basiques.

Il a, d'après l'analyse de *de Bonsdorff*, pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Arsenic.....	90,386	2
Oxygène.....	9,614	1

Poids atomique, = 1040,084; formule, = AsO ou As . Étant longtemps plongé dans de l'eau aérée, il s'oxyde et se transforme en acide arsénieux. C'est pourquoi il se forme toujours de l'acide arsénieux, et non du sous-oxyde, quand on conserve de l'arsenic dans de l'eau contenant de l'air.

2° *Acide arsénieux*. Cet acide se rencontre quelquefois, mais rarement, tout formé dans le règne minéral; par exemple, mêlé en très-petite quantité avec l'arsenic natif et avec le sulfure d'arsenic naturel, l'orpiment. Il s'obtient en grand pendant le grillage des minerais de cobalt et de nickel arsénifères, ainsi que du *misspickel*, composé de fer, d'arsenic et de soufre, qui en fournit le plus. L'arsenic n'abandonne pas les métaux avant qu'ils soient oxydés, en même temps qu'il s'oxyde lui-même pour former de l'acide arsénieux, qui se dégage. La vapeur, résultant du grillage, passe par des canaux longs placés horizontalement, dans lesquels l'acide arsénieux se dépose sous forme d'une poudre farineuse, qu'on enlève de temps en temps, et qu'on sublime de nouveau dans des vaisseaux de fonte. Ces vaisseaux se composent de deux plaques concaves, dont la supérieure est appliquée à l'inférieure, qui est chauffée si fortement, que l'acide arsénieux, qui se fixe à la plaque supérieure, se fond à demi en une masse transparente, incolore, quelquefois jaunâtre, vitreuse. Cette masse, refroidie, est enlevée à coups de marteau, et versée dans le commerce sous forme de morceaux plus ou moins gros. Ces morceaux perdent insensiblement leur transparence de dehors en dedans, ils deviennent d'un blanc laiteux et opaque (ce qui a surtout lieu pour ceux qu'on trouve dans le commerce), transportés dans des lieux éloignés; c'est ce

qui a valu à l'acide arsénieux le nom d'*arsenic blanc*, *arsenicum album*, qu'on lui donne dans le commerce. En cassant de gros fragments, on rencontre encore souvent dans l'intérieur un noyau transparent, vitreux, sur lequel la transition à l'opacité n'est pas nettement marquée, mais se manifeste par degrés.

L'acide arsénieux qu'on rencontre dans le commerce est presque complètement pur. Mais pour être tout à fait sûr de sa pureté, surtout pour connaître la quantité d'oxyde antimonique qu'il renferme quelquefois, on le réduit en poudre fine, on l'introduit dans un flacon, où l'on verse de l'ammoniaque caustique; on bouche le flacon, et on le fait, pendant quelques heures, digérer à une température de $+70^{\circ}$ à 80° , en l'agitant fréquemment. La dissolution limpide et chaude est décantée dans un autre flacon, et on la laisse refroidir. Il se dépose de l'acide arsénieux en cristaux octaédriques transparents, qui ne renferment pas d'ammoniaque. Dans la liqueur refroidie on peut ensuite, à l'aide de la chaleur, dissoudre une nouvelle quantité d'acide arsénieux, et obtenir de nouveaux cristaux de cette dissolution. Dans la dissolution d'arsénite ammoniacale qui reste à la fin, il se dépose des cristaux d'acide arsénieux, à mesure que l'ammoniaque s'évapore insensiblement.

L'acide arsénieux est inodore et presque sans saveur; mais lorsqu'on applique longtemps la langue sur un morceau d'acide arsénieux, on éprouve une saveur acerbe et âcre, suivie d'un arrière-goût un peu douceâtre. L'acide ainsi cristallisé a pour poids spécifique 3,699. Son point de fusion est plus élevé que son point d'ébullition; de sorte que, chauffé dans un vaisseau ouvert sous la pression atmosphérique ordinaire, il se sublime, sans entrer préalablement en fusion. Quand on le soumet, au contraire, avec précaution, dans un vaisseau fermé, à une température plus élevée, qui n'a pas cependant besoin d'atteindre le rouge, on peut le fondre en un liquide clair, qui, par le refroidissement, se prend en un verre incolore et transparent. L'acide vitreux a un poids spécifique plus élevé que l'acide cristallisé en octaèdres; il est, d'après *Guibourt*, $=3,7385$. Ces deux états indiquent donc des modifications isomériques différentes. C'est dans cet état vitreux que se trouve l'acide sublimé en grand, par suite de la chaleur que reçoit le vase supérieur, où s'attache le produit de la sublimation. Mais lorsque l'acide arsénieux se volatilise dans un courant d'air, ou dans un vaisseau dans lequel l'air intérieur circule des parties

froides aux parties chaudes, il se dépose, si la sublimation est suffisamment prolongée, en cristaux octaédriques bien nets, ou si la sublimation est brusque, sous forme d'une farine qui, examinée sous le microscope composé, consiste en de petits cristaux octaédriques. Ces cristaux, ainsi que la masse d'un blanc laiteux en laquelle l'acide arsénieux se change insensiblement, constituent l'état isomérique, qui se distingue par le poids spécifique moins élevé, = 3,699. L'acide arsénieux peut en outre prendre deux formes cristallines, qui ne se déduisent pas l'une de l'autre; il est donc dimorphe. Suivant *Wöhler*, on trouve quelquefois dans l'acide arsénieux, obtenu par le grillage des minerais de nickel et de cobalt arsénifères, des produits de sublimation consistant en prismes minces, transparents, nacrés, un peu flexibles, ayant les axes parallèles aux deux faces prédominantes. Ses cristaux forment des octaèdres par une nouvelle sublimation.

Le gaz de l'acide arsénieux est incolore et sans saveur déterminée. L'odeur d'ail qu'il présente est due à de l'arsenic réduit.

La dimorphie de l'acide arsénieux se rattache évidemment aux deux états isomériques, dont l'un est représenté par l'acide vitreux, et l'autre par l'acide laiteux. On avait cru longtemps que ce dernier résultait de l'eau enlevée à l'air; mais des expériences ont démontré que l'acide blanc n'en contient que des traces, et *Christison* a trouvé que l'acide vitreux peut s'obtenir non altéré, si on le conserve sous l'eau pure. Plus tard, *Guibourt* examina ce même objet, et fit voir que l'acide arsénieux possède réellement deux modifications isomériques, qui diffèrent, comme on vient de le dire, non-seulement par le poids spécifique, mais encore par leurs propriétés chimiques. L'acide d'un blanc laiteux est beaucoup plus soluble dans l'eau. 100 parties d'eau en dissolvent, à la température de l'air, 0,96 d'acide vitreux et 1,25 d'acide devenu opaque; 100 parties d'eau bouillante en dissolvent 9,68 de celui-là, et 11,47 de celui-ci; et quand la température des liqueurs s'est abaissée jusqu'à + 15 degrés, la liqueur chargée d'acide vitreux en retient 1,78, et celle d'acide opaque 2,9. La dissolution de l'acide vitreux rougit le papier de tournesol; celle de l'acide blanc paraît plutôt douée d'une réaction alcaline. Si l'on verse de l'ammoniaque caustique sur de l'acide vitreux en poudre, celui-ci s'échauffe un peu; mais l'eau enlève ensuite toute l'ammoniaque, si bien que la potasse, mise en contact avec cet acide, n'en dégage pas une trace d'am-

moniaque ; mais la poudre lavée possède alors toutes les propriétés de l'acide laiteux. Dans ce cas, le dégagement de chaleur paraît provenir de ce que l'ammoniaque a déterminé le passage d'une modification isomérique à l'autre. *H. Rose* a constaté qu'en dissolvant jusqu'à saturation l'acide vitreux dans de l'acide chlorhydrique bouillant, on obtient, par le refroidissement, l'acide octaédrique, et que si l'expérience se fait dans l'obscurité, chaque noyau de cristal qui se forme est accompagné d'un jet lumineux. Si la dissolution est refroidie très-lentement, ces jets lumineux pourront se produire dans la liqueur pendant plus de 48 heures. Lorsqu'on agite le flacon, la cristallisation s'accélère, et ces jets lumineux se manifestent en si grand nombre, que l'appartement est par là, jusqu'à un certain point, éclairé. Ni les cristaux ainsi déposés, ni l'acide arsénieux laiteux, dissous jusqu'à saturation dans l'acide chlorhydrique bouillant, ne manifestent aucune trace de phénomène lumineux pendant la cristallisation. *H. Rose* explique ceci en soutenant que l'acide arsénieux vitreux se dissout dans l'acide chlorhydrique, tout en conservant sa modification primitive, mais qu'il passe à l'autre modification dès qu'il cristallise dans la liqueur ; enfin, que le phénomène lumineux qui a ici lieu par la voie humide est le même que celui qui se manifeste souvent par la voie sèche, pendant le passage d'une modification isomérique à une autre. Il reste encore à examiner si la forme cristalline prismatique appartient à la modification vitreuse.

La solubilité de l'acide arsénieux dans l'eau a été l'objet de recherches nombreuses, et singulièrement variables dans leurs résultats. La cause de ces différences réside non-seulement en ce que l'acide est inégalement soluble, suivant la modification qu'il revêt, mais encore en ce qu'il se dissout très-lentement, et en ce que, étant bouilli avec beaucoup plus d'eau que n'en exige sa dissolution, il ne se dissout pas complètement dans l'espace de temps qu'on emploie d'ordinaire pour une pareille expérience. Si l'on croit alors qu'il reste encore quelque chose de non dissous, parce que la liqueur est saturée, on se trompe fort. C'est à quoi il faut principalement attribuer les différentes assertions relatives à la solubilité de l'acide arsénieux dans l'eau. — On ne s'est pas encore assuré comment l'acide arsénieux se comporte avec l'alcool et l'éther. Il se dissout en petite quantité dans les huiles grasses, sans que celles-ci s'altèrent. Cependant, sa solubilité varie suivant la

différence des huiles. L'huile de ricin en dissout le plus ; 1000 parties, cependant, ne dissolvent, à la température ordinaire, que 1,33 parties d'acide arsénieux, et 9 parties au point d'ébullition de l'huile. Quant aux autres huiles, 1000 parties en dissolvent de 0,6 à 0,8 parties à froid, et environ 1,7 parties à chaud.

L'acide arsénieux, tant seul que combiné avec un alcali, peut être facilement réduit à la chaleur rouge par le gaz hydrogène et le gaz oxyde carbonique ; cette réduction s'effectue aussi lorsqu'on le fait passer, sous forme de vapeur, sur des charbons incandescents : il se dégage de l'eau et de l'acide carbonique, et de l'arsenic métallique se sublime.

L'acide arsénieux est un acide faible, qui se combine difficilement avec les bases salifiables, avec lesquelles il forme cependant une classe particulière de sels (arsénites). Il se dissout plus facilement et en plus grande quantité dans les acides que dans l'eau ; il se dépose dans les dissolutions saturées à chaud, sans se trouver combiné avec l'acide dans lequel il se dissout. Avec l'acide sulfurique anhydre il produit un composé sublimable sous forme de petits cristaux ; mais ce composé est détruit par l'eau, qui en sépare l'acide arsénieux ; il passe pour être composé de 1 atome de chaque acide. L'acide arsénieux s'unit à l'acide tartrique comme base, et le produit qui en résulte n'est pas décomposé par l'eau. Il forme, avec le bitartrate potassique, un sel double, à l'exemple de l'acide borique, et même de l'acide arsénique.

L'acide arsénieux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Arsenic.....	75,81	2
Oxygène.....	24,19	3

Poids atomique, = 1240 ; formule, = AsO_3 ou $\ddot{\text{As}}$. Sous forme de gaz, il se compose de 2 volumes de gaz d'arsenic (d'après le poids normal), unis à 3 volumes d'oxygène, le tout condensé en 1 volume ; de là son poids spécifique calculé = 13,705. *Mitscherlich* le trouva, par l'expérience directe, = 13,0. Cette condensation est énorme. La capacité de saturation de l'acide arsénieux est égale aux $\frac{2}{3}$ de la quantité d'oxygène qu'il renferme, ou 16,12. Dans beaucoup de cas, il forme aussi des sels, dans lesquels sa capacité de saturation est $\frac{1}{3}$ de son oxygène, ou 8,06 ; mais ces sels, bien qu'ils ne soient pas acides, correspondent aux sursels.

L'acide arsénieux est un des poisons les plus violents et les plus

dangereux, tant à l'état libre qu'en combinaison avec les alcalis et d'autres bases, qui en diminuent considérablement l'action, sans cependant la détruire. C'est non-seulement un poison pour l'homme et les animaux, mais encore pour les plantes, lorsque leurs racines sont mises en contact avec une dissolution de ce corps. C'est, de tous les poisons, celui dont on fait le plus grand abus ; et dans tous les pays où l'on peut se le procurer, il est employé à commettre des crimes. Le meilleur contre-poison, c'est l'hydrate d'oxyde ferrique, s'il est parfaitement exempt d'alcali, et qu'après sa précipitation il n'ait pas été desséché, mais laissé à l'état gélatineux, et gonflé dans l'eau. On se sert aussi, dans le même but, d'une dissolution complètement saturée d'hydrate d'oxyde ferrique dans l'acide acétique, composant un sel soluble dans l'eau, et saturé par un excès de base. L'acide arsénieux s'unit à l'oxyde ferrique, pour former un sel basique insoluble, dans lequel l'action délétère du poison est neutralisée. Mais ces moyens doivent être administrés sans retard, et à des doses souvent répétées.

L'acide arsénieux se rencontre quelquefois dans certains médicaments, et a certainement produit souvent ainsi des effets dangereux, qui devaient être incompréhensibles tant qu'on ne pouvait pas en soupçonner la cause. C'est ainsi qu'on le trouve dans l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, dans le phosphate sodique et l'acide phosphorique, mais surtout dans l'émétique, *tartarus emeticus*, dont je n'ai jamais rencontré un échantillon qui, soumis à la flamme de réduction du chalumeau, n'eût développé l'odeur de l'arsenic.

La méthode pour découvrir les moindres traces d'acide arsénieux dans les médicaments ou dans les matières organiques, à l'occasion d'un empoisonnement, a été, dans ces dernières années, portée à un si haut degré de perfectionnement, qu'on ne trouverait guère une autre substance qu'on pourrait extraire avec autant de précision et reconnaître aussi sûrement que l'arsenic. Les méthodes employées dans ce but, je les décrirai avec détail dans le dernier volume, à l'article *Analyse* ; je les passe donc ici entièrement sous silence.

L'acide arsénieux est souvent employé dans différents arts, surtout en teinture, dans les manufactures de toiles peintes et dans la fabrication du verre, auquel on l'ajoute pour transformer en

oxyde ferrique le fer contenu dans les matériaux du verre, qui sont moins colorés par cet oxyde que par l'oxyde ferreux. Il sert aussi comme médicament, et on l'emploie à la préparation de diverses couleurs. Le commerce de l'acide arsénieux est toujours soumis à une surveillance sévère, et l'achat n'en est permis qu'à ceux qui ont donné des preuves légales qu'il leur est indispensable dans l'exercice de leur état. A l'exception de ces cas, l'acheteur et le vendeur sont soumis à une responsabilité très-sévère.

3° *Acide arsénique*. Il a été découvert par *Scheele*. On l'obtient en faisant bouillir huit parties d'acide arsénieux avec deux parties d'acide chlorhydrique concentré de 1,2 poids spécifique, auquel on ajoute peu à peu vingt-quatre parties d'acide nitrique, de 1,25 densité. On distille le mélange dans des vases de verre, jusqu'à ce qu'il ait acquis la consistance de sirop. On verse ensuite l'acide dans un creuset de platine, et on l'expose à une chaleur voisine de la chaleur rouge, à laquelle on le maintient pendant longtemps, pour chasser tout l'acide nitrique. L'acide arsénique préparé par ce moyen est d'un blanc de lait, et ne contient point d'eau. Il partage la propriété de l'acide phosphorique, de ne se dissoudre qu'en partie lorsqu'on y verse de l'eau, et de laisser une poudre blanche, qui finit cependant par être totalement dissoute par l'action prolongée de l'eau, surtout quand on a soin de remuer souvent la liqueur. A la chaleur rouge, une partie de l'acide se décompose, et on obtient une masse fondue, qui est composée d'acide arsénique et d'acide arsénieux, et qui, traitée par l'eau, laisse ce dernier non dissous. A une température plus élevée encore, il se transforme totalement en oxygène et en acide arsénieux, qui se volatilisent tous les deux.

L'acide arsénique est réduit, par l'évaporation, à l'état de masse sirupeuse, qui devient opaque et semblable à un sel, quand on chasse toute l'eau. Quand l'acide anhydre attire peu à peu l'humidité de l'air, il forme, suivant *Mitscherlich*, à une certaine époque, de gros cristaux, qui sont plus déliquescents que le chlorure calcique. En évaporant une dissolution d'acide arsénique, jusqu'à ce qu'à + 120 degrés elle commence à donner un dépôt solide, on obtient, d'après *Vogel*, un liquide épais, de 2,55 poids spécifique, qui contient 0,71 d'acide, mais qu'on peut refroidir jusqu'à - 26 degrés, sans qu'il se forme un dépôt. Il attire l'humidité de l'air, jusqu'à ce que sa densité soit descendue à 1,935.

L'acide arsénique dissous dans l'eau, et traité par l'acide sulfureux, se décompose. L'acide sulfureux s'oxyde pour passer à l'état d'acide sulfurique, et l'acide arsénique est réduit à l'état d'acide arsénieux, qui se dissout dans l'acide sulfurique : cette action a surtout lieu promptement lorsqu'on chauffe la liqueur. Cette réduction est employée dans les cas où l'on se propose de précipiter l'arsenic par le sulfide hydrique, qui décompose très-facilement l'acide arsénieux, tandis que cette décomposition est difficile et incomplète pour l'acide arsénique.

L'acide arsénique se dissout aisément dans l'alcool. Les huiles grasses n'en prennent qu'une quantité insignifiante. 1000 parties d'huile ne dissolvent guère à froid que 0,2 parties d'acide arsénique ; et à la température de l'ébullition, 1 partie, qui se décompose, quoique incomplètement. Suivant *Heimpel* et *Grundner*, 1000 parties d'huile de pavot dissolvent, à la température de l'ébullition, 27 parties, tandis que l'huile de ricin en dissout 34 parties.

L'acide arsénique est encore plus vénéneux que l'acide arsénieux. C'est un acide très-énergique, qui chasse, à l'aide de la chaleur, tous les acides volatils de leurs combinaisons. Plusieurs arséniates terreux et métalliques se rencontrent dans le règne minéral, et forment une espèce minérale particulière.

L'acide arsénique a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Arsenic,	65,28	2
Oxygène,	34,72	5

Poids atomique, = 1440,084 ; formule, = AsO^5 ou $\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. Sa capacité de saturation est $\frac{2}{5}$ de son oxygène, ou 13,888.

Mitscherlich a fait voir que l'acide phosphorique et l'acide arsénique ont les mêmes rapports que l'acide sulfurique et l'acide sélénique. Saturés par les mêmes bases, ils donnent des sels qui cristallisent de même, ou sont isomorphes ; c'est précisément la manière dont ces deux acides se comportent qui conduisit *Mitscherlich* à la doctrine, si importante pour la théorie chimique, de l'isomorphisme des corps de composition analogue.

Arséniures d'hydrogène. L'arsenic se combine avec l'hydrogène en deux proportions :

1° *Arséniure d'hydrogène solide.* D'après l'indication de *H. Davy*,

on l'obtient lorsqu'on emploie, pour la décomposition de l'eau par l'électricité, de l'arsenic comme conducteur négatif. L'hydrogène de l'eau, au lieu de se dégager, se combine avec l'arsenic, et le composé se détache du métal en flocons châtons. *Soubeiran* n'a pu l'obtenir par ce moyen. *Gay-Lussac* et *Thenard* ont fait voir qu'on l'obtient en grande quantité lorsqu'on dissout de l'arséniure potassique dans l'eau, de même que nous avons vu se former le phosphore d'hydrogène solide par la dissolution du phosphore potassique dans l'eau. On avait également indiqué qu'on obtenait cette combinaison en décomposant le gaz arséniure trihydrique par le chlore ou l'air atmosphérique. Dans cette opération il se forme, à la vérité, un précipité châton pareil; mais ce précipité n'est autre chose que de l'arsenic très-divisé, et sans hydrogène. L'arséniure d'hydrogène solide peut être desséché sans subir d'altération. On peut le chauffer dans le gaz nitrogène jusqu'au rouge brun, sans qu'il soit décomposé. Quand on le chauffe dans le gaz oxygène, il s'enflamme, brûle, et donne naissance à de l'eau et à de l'acide arsénieux. Suivant *Soubeiran*, cette combinaison est probablement formée de 1 équivalent d'arsenic et 2 équivalents d'hydrogène = AsH_3 ; mais les expériences d'où ce chimiste a déduit ce résultat laissent beaucoup à désirer.

2° *Arséniure trihydrique (gaz hydrogène arsénté)*. Il a été découvert par *Scheele*. Pour le préparer, *Soubeiran* prescrit de mêler d'abord du zinc avec de l'arsenic, en faisant chauffer dans une cornue de grès parties égales de zinc granulé fin et d'arsenic en poudre; en s'alliant, les deux métaux développent assez de chaleur pour que la masse entre en fusion. On casse la cornue, on retire la masse, et après l'avoir réduite en poudre fine, on l'arrose, dans un appareil à gaz, avec de l'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau, pour en développer du gaz arséniure trihydrique. Le gaz ainsi obtenu est pur et exempt de gaz hydrogène libre. *Thenard* prescrit de faire fondre ensemble trois parties d'étain et une d'arsenic métallique, de mêler cet alliage avec de l'arsenic en poudre, d'ajouter au mélange de l'acide chlorhydrique concentré, et de le chauffer dans un appareil convenable. *Sérullas* indique, comme le moyen le plus facile pour obtenir ce gaz, de mêler deux parties de sulfure antimonique avec deux parties de surtartrate potassique et une partie d'acide arsénieux, et de maintenir le mélange pendant deux heures au rouge-cerise, dans un creuset couvert.

On obtient un régle métallique, qui possède la propriété de dégager du gaz arséniure trihydrique, quand on y verse de l'eau; il ne faut donc pas y toucher avec les mains mouillées. On le conserve dans des flacons secs. Pour avoir, au moyen de cet alliage, du gaz arséniure trihydrique parfaitement pur, il suffit d'en introduire un peu sous une cloche de verre renversée, et pleine d'eau bouillie; le gaz se forme peu à peu, et se rassemble dans la cloche. Parmi les méthodes indiquées, celle de *Soubeiran* est la seule qui soit sûre. La méthode de *Thenard* donne du gaz arséniure trihydrique, mêlé de beaucoup de gaz hydrogène pur. On obtient encore le gaz ainsi souillé, en dissolvant le zinc dans une solution d'acide arsénieux par de l'acide sulfurique étendu. Le zinc s'oxyde alors aux dépens tant de l'eau que de l'acide arsénieux, pendant que l'arsenic et l'hydrogène s'unissent, à l'état naissant, pour former du gaz arséniure trihydrique, qui se mêle à l'excès du gaz hydrogène pur. La moindre trace d'acide arsénieux dissous dans une liqueur acide, occasionne, dès qu'on y ajoute du zinc, la formation du gaz arséniure trihydrique, qui peut être facilement décelé par des moyens multipliés, ainsi que je l'indiquerai plus bas; et c'est précisément là-dessus que repose une de nos méthodes les plus sensibles pour constater la présence des moindres quantités d'acide arsénieux en dissolution.

Le gaz arséniure trihydrique est permanent à la température ordinaire de l'air; mais, exposé à un froid de -40 degrés, il se condense en un liquide limpide ressemblant à l'éther, qui reprend la forme gazeuse à peu de degrés au-dessus. Conservé dans des vases secs et bien fermés, ce gaz ne subit aucune altération. Il a une odeur fétide et très-désagréable, qui ne ressemble pas tout à fait à celle de l'arsenic. Son poids spécifique, à l'état de pureté parfaite, est de 2,695, d'après *Dumas*. Tel qu'on l'obtient par la dissolution de l'étain arsénifère, elle a pour poids spécifique 0,5. Il est très-vénéneux et tue les animaux, même quand il entre pour moins de $\frac{1}{10}$ dans l'air respiré. Ceux qui ont fait des expériences sur ce gaz, et qui en ont respiré de ces petites quantités dont il est souvent impossible d'empêcher la sortie des appareils, ont été atteints d'anxiété, de lassitudes, de vertiges, de nausées, de vomissements et de la constipation la plus opiniâtre; accidents contre lesquels on emploie, comme adoucissants, le thé chaud et l'eau chargée de sulfide hydrique. Le gaz arséniure trihydrique n'a pas les pro-

priétés d'un acide; il ne rougit point le papier de tournesol, et n'altère aucun des réactifs ordinaires tirés du règne végétal. L'eau exempte d'air en dissout un cinquième de son volume; mais lorsqu'on le conserve au-dessus de l'eau qui contient de l'air, il se dépose peu à peu de l'arsenic sous forme d'une poudre noire ou brune foncée, qui se compose en grande partie d'arsenic métallique, où *Vogel* soupçonne la présence d'une certaine quantité de sous-oxyde, et il ne reste à la fin que du gaz hydrogène pur, primitivement mêlé au gaz arséniure trihydrique. Mêlé avec du gaz oxygène ou de l'air atmosphérique, il peut être enflammé, soit par l'étincelle électrique, soit par un corps en combustion, et brûle avec détonation. Si l'on ajoute trop peu d'oxygène, l'hydrogène seul brûle, et l'arsenic se précipite à l'état métallique. Lorsqu'on mêle une partie de gaz arséniure trihydrique avec cinq parties de gaz oxygène ou avec quatre à six parties d'air atmosphérique, et qu'on essaye d'enflammer le mélange, il n'y a point de combustion. Lorsqu'on fait sortir par un tube effilé le gaz arséniure trihydrique mêlé d'hydrogène, et qu'on allume le gaz, on remarque qu'il brûle avec une flamme verdâtre; et s'il y a une plus grande quantité de gaz arséniure trihydrique, il se forme une fumée blanche visible d'acide arsénieux. Lorsqu'on tient un fragment de porcelaine vernie contre la flamme, de manière à la diviser dans la moitié de sa longueur, il ne brûle plus que de l'hydrogène, et l'arsenic séparé se dépose sur le têt froid, qui se recouvre d'une pellicule noire d'un éclat généralement métallique, absolument comme le charbon se dépose sur une lame de couteau qu'on tient dans la flamme d'une lumière. Plus le gaz renferme d'hydrogène libre, plus la séparation de l'arsenic est parfaite et se dépose non brûlé sur le morceau froid de porcelaine, de telle sorte qu'en peu d'instants ce morceau se recouvre d'une tache noire, indice d'une si petite quantité de gaz arséniure trihydrique, qu'on peut à peine le reconnaître par l'odeur; on fait ensuite brûler la flamme sur un autre point. Une quantité presque impondérable d'acide arsénieux, dissous dans l'acide qui attaque le zinc, suffit pour tapisser un tesson de porcelaine d'une tache noire. C'est là un de nos essais les plus sensibles pour constater la présence de l'arsenic; et on l'appelle l'essai de *Marsh*, d'après *Marsh*, qui découvrit le premier que non-seulement le gaz arséniure trihydrique s'obtient de cette manière, mais encore qu'on peut, par ces taches, démontrer la présence de

l'arsenic dans le gaz. Lorsqu'on chauffe du soufre, du phosphore, de l'étain, du potassium, du sodium, etc., dans le gaz arsénieux trihydrique, ces corps se combinent avec l'arsenic, et il reste de l'hydrogène pur. Lorsqu'on fait passer le gaz par un tube légèrement incandescent, il se décompose en ses éléments; l'arsenic se condense sur les parties froides de l'intérieur de l'appareil, et l'hydrogène se dégage à l'état libre. Cependant, pour que cette décomposition soit complète, il faut maintenir au rouge une plus longue portion du tube; autrement une partie du gaz, traversant le milieu du tube, échapperait à la décomposition, faute d'une chaleur suffisante. Quand on fait arriver sur le mercure du gaz chlore dans une cloche remplie de gaz arsénieux trihydrique, chaque bulle de gaz qui entre dans la cloche s'enflamme; il se forme de l'acide chlorhydrique, et l'on voit paraître une fumée brune, qui est de l'arsenic métallique très-divisé.

Le gaz arsénieux trihydrique n'est pas absorbé en plus grande quantité par les alcalis caustiques que par l'eau pure; il n'est altéré ni par l'infusion de noix de galle, ni par le gaz sulfure hydrique, ni par les sulfures alcalins. Mais il est décomposé, d'après les expériences de *Stromeyer*, par l'acide nitrique, l'eau régale, le chlore en dissolution, et l'acide sulfurique bouillant: les produits de la décomposition varient selon la nature des réactifs employés, et selon la proportion des principes oxydants; ils consistent en eau, en arsenic, en acides arsénieux ou arsénique. Il n'est pas altéré par les acides chlorhydrique, phosphorique, acétique, etc. Il réduit tous les sels et oxydes métalliques qui n'ont pas une forte affinité pour l'oxygène, et l'arsenic se sépare, soit à l'état métallique, soit à l'état d'acide arsénieux. D'après *Soubeyran*, ce gaz ne peut décomposer par la voie humide les sels des métaux qui sont dissous par les acides avec dégagement de gaz hydrogène. Il précipite les métaux nobles, par exemple l'argent et l'or, de leurs dissolutions, et se dissout après l'oxydation de ses éléments. Dans les dissolutions des métaux communs, l'hydrogène s'oxyde, au contraire, seul, et l'arsenic se précipite avec le métal réduit par l'hydrogène. Le meilleur réactif pour reconnaître la pureté du gaz est une dissolution de sulfate cuivrique. Si le gaz contient de l'hydrogène libre, celui-ci n'est pas absorbé. Parmi les sels métalliques qui décomposent ce gaz, le chlorure mercurique (sublimé corrosif) se fait remarquer; car on peut, au moyen de ce sel, découvrir le

gaz arsénieux trihydrique, même quand il n'entre que pour $\frac{1}{10000}$ dans un mélange de gaz. Dès qu'on met ce chlorure en contact avec le gaz, il s'en sépare une pellicule d'acide arsénieux, mêlé avec du chlorure mercurieux. Cette pellicule se couvre ensuite d'une couche métallique, composée de mercure et d'arsenic, et qui peu à peu prend une couleur plus foncée. La réaction entre le gaz et la liqueur ayant cessé, il reste du gaz hydrogène pur, et l'arsenic se trouve à l'état d'acide arsénieux dans la dissolution, quand la quantité de sel mercurique a été suffisante; dans le cas contraire, la décomposition du gaz est incomplète, et, en les agitant alors ensemble, on obtient un amalgame d'arsenic. Cependant, d'après les recherches de *H. Rose*, le précipité qui se forme par le gaz arsénieux trihydrique dans une dissolution de chlorure mercurique, tant que cette dissolution contient encore du chlorure non décomposé, a une composition différente de celle que viennent d'indiquer *Stromeyer* et *Soubeiran*. *Rose* constata que le précipité est un composé insoluble d'un amalgame d'arsenic et de chlorure mercurique. La décomposition est instantanée, si la dissolution est concentrée. Si, après que le chlorure mercurique a été précipité de la dissolution, le précipité est agité avec du gaz arsénieux trihydrique, le chlorure mercurique qui s'y trouve se décomposera, et le précipité se transformera en un composé de 1 équivalent d'arsenic avec 3 atomes de mercure.

Lorsqu'on fait arriver du gaz arsénieux trihydrique sur un oxyde métallique incandescent, ce dernier se réduit, et l'arsenic se combine avec le métal. L'arsenic se sépare par là complètement, et les moindres traces contenues dans l'hydrogène sont enlevées, de manière à pouvoir être déterminées pondéralement, si l'on a préalablement pesé l'oxyde. Le point de l'oxyde qui est d'abord frappé par le gaz, absorbe l'arsenic avant qu'il s'en dépose un peu plus loin. Si l'on emploie à cet effet de l'oxyde cuivrique, le métal blanchit, et on voit distinctement jusqu'où va la portion qui s'est transformée en arsénure de cuivre. C'est là tout à la fois la méthode la plus sûre et la plus facile pour enlever l'arsenic à de l'hydrogène mêlé à du gaz arsénieux trihydrique. La moindre trace d'arsénure de cuivre traité au chalumeau avec du charbon et un peu de carbonate sodique, répand l'odeur caractéristique d'arsenic métallique. Les métaux réduits, chauffés jusqu'au rouge dans un courant de gaz arsénieux trihydrique, ou dans un mélange de

ce gaz avec l'hydrogène, absorbent aussi complètement l'arsenic. Si le gaz est exempt d'un excès d'hydrogène, deux volumes de gaz arséniure trihydrique donneront trois volumes de gaz hydrogène pur, exactement comme pour le gaz ammoniac et le gaz phosphure trihydrique.

Le gaz arséniure trihydrique a pour composition :

	Centièmes.	Équivalents.	Atomes.
Arsenic.	98,05	1	2
Hydrogène.	1,95	3	6

Poids de l'équivalent, = 977,523; formule, = AsH_3 . Il se compose de 1 volume de gaz d'arsenic et de 3 volumes de gaz hydrogène, le tout condensé en 2 volumes. Le poids spécifique, calculé d'après cela, est = 2,7, ce qui s'accorde aussi exactement que possible avec le résultat que *Dumas* a obtenu par la pesée directe. Si le gaz arséniure trihydrique réduit les sels métalliques de telle façon que l'hydrogène seul s'oxyde, il se produit un composé de 3 atomes de métal avec 1 équivalent d'arsenic. Le précipité que le gaz arséniure trihydrique forme dans une dissolution de chlorure mercurique, avant que ce dernier soit complètement précipité, se compose, d'après les expériences de *H. Rose*, de $\text{Hg}^3\text{As} + 3\text{HgCl}$, où Hg désigne un atome de mercure.

Le gaz arséniure trihydrique n'est pas altéré par l'alcool ou par l'éther. Les huiles grasses en condensent une petite portion, et acquièrent par là une couleur plus foncée et plus de consistance. Parmi les huiles volatiles, celle de térébenthine exerce particulièrement une forte action sur lui; l'huile devient épaisse et laiteuse, rougit le papier de tournesol, et laisse déposer une multitude de petits cristaux blancs, qui, lorsqu'on les brûle sur des charbons incandescents, répandent à la fois l'odeur de l'arsenic et celle de la térébenthine.

Sulfures d'arsenic. L'arsenic peut, comme le sélénium et le phosphore, être fondu en toutes proportions avec le soufre. Ce dernier en devient plus foncé de couleur, et reste longtemps mou après le refroidissement; il donne, par la trituration, une poudre dont le jaune est plus intense que celui du soufre, et dont la couleur est d'autant plus belle qu'il contient plus d'arsenic. Quand on distille un pareil mélange, il passe d'abord du soufre, puis le produit de la distillation devient de plus en plus riche en arsenic. Ceci

ne prouve pas que le soufre et l'arsenic ne se combinent pas en proportions fixes, mais seulement que toutes les combinaisons définies entre ces deux corps sont solubles dans le soufre fondu. Nous connaissons cinq combinaisons définies de soufre et d'arsenic.

1° *Sulfure noir d'arsenic*. On l'obtient en faisant digérer le sulfure rouge, ou réalgar, avec une dissolution de potasse caustique: le réalgar est converti en une poudre noire, tirant un peu sur le brun, qui, après avoir été lavée et séchée, a quelque ressemblance avec le suroxyde plombique puce. Chauffé dans un appareil distillatoire, il se décompose: il se sublime d'abord du sulfure d'arsenic, puis de l'arsenic métallique. Dans l'air libre, il ne subit pas d'altération à la température ordinaire, mais il s'y enflamme facilement à une température qui n'atteint pas même + 100 degrés. Il est composé de :

	Centièmes.	Équivalents.
Arsenic.....	96,56	6
Soufre.....	3,44	1

Poids atomique, = 5841,67; formule, = As_6S . On ignore s'il entre intact dans une combinaison.

2° *Sulfide hyparsénieux*. Il se rencontre dans le règne minéral, et on l'appelle *réalgar*. Quelquefois on le trouve, comme, par exemple, à Kapnick en Transylvanie, cristallisé sous forme d'un prisme rhombe, oblique, bi-axuel. On peut le produire artificiellement en mêlant intimement 1 équivalent d'arsenic avec 2 atomes de soufre, ou 2 équivalents d'acide arsénieux et 5 atomes de soufre, et en faisant fondre le mélange dans un vase distillatoire. Dans ce dernier cas, 3 atomes de soufre se changent en acide sulfureux, qui s'en va à l'état de gaz, et il reste 2 équivalents de sulfide hyparsénieux. On l'obtient parfaitement pur par la distillation, dans le cas où les matières employées n'auraient pas été pures. Après le refroidissement, il est dur, cassant, opaque et d'un beau rouge, ce qui lui a valu le nom de *rubis d'arsenic*.

Il se compose de :

	Centièmes.	Équivalents.
Arsenic.....	70,03	1
Soufre.....	29,97	2

Poids de l'équivalent, = 1342,414; formule, = AsS^2 ou $\overset{\text{As}}{\text{S}}$. Pen-

dant sa dissolution dans la potasse caustique, il se forme de l'arsénite potassique et de l'hyposulfarsénite potassique dans le rapport de $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$ pour $3\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. Mais comme, dans l'arsénite potassique, 1 atome d'oxygène, qui ne pouvait être échangé contre du soufre, a été pris par l'arsenic, il faut que l'arsenic soit séparé de son soufre, et qu'il y ait pour chaque $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + 3\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$ un atome simple d'arsenic d'éliminé, qui s'unit alors à $\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$ pour former un degré de sulfuration moins élevé. Pour qu'il se produise ainsi 1 atome As^{S} , il faut 50 atomes $\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$, et il se forme alors 11 atomes $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$ et 33 atomes $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. Le réalgar produit des sels particuliers en se combinant avec les sulfobases. Ces sels sont d'ordinaire peu solubles dans l'eau. Sa capacité de saturation est égale à la moitié du soufre qu'il contient. Le réalgar sert à la préparation de ce qu'on appelle feu indien blanc, que l'on obtient en mêlant exactement et enflammant 24 parties de nitre, 7 de fleurs de soufre et 2 de réalgar. Le feu produit par ce mélange est tout à fait incolore. Une boîte de dix pouces de diamètre qui en était remplie, et à laquelle on mit le feu sur le bord de la mer, donna une lumière que l'on pouvait apercevoir à quarante lieues marines de la côte. On l'emploie quelquefois au théâtre pour produire des feux d'un éclat extraordinaire.

3°. *Sulfide arsénieux (orpiment)*. On l'obtient en précipitant, par le gaz sulfide hydrique, une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. Le précipité est d'un beau jaune citrin et insoluble dans les acides; mais l'acide nitrique et l'eau régale le décomposent. Chauffé en vases clos, il commence par fondre, puis se sublime; chauffé dans des vaisseaux ouverts, il brûle avec une faible flamme bleue pâle, en répandant une fumée blanche et l'odeur d'acide sulfureux. Quand on l'expose, dans un matras, à l'action de la chaleur, il se sublime un peu d'acide arsénieux, formé aux dépens de l'air contenu dans le vase. Ce sulfide se rencontre dans la nature, cristallisé en masses composées de lames jaunes, brillantes et flexibles; il est quelquefois mêlé avec de petites portions du précédent. Sa forme cristalline est, comme celle du réalgar, un prisme rhodrique oblique; mais il n'a qu'une raie, d'après laquelle il est clivable en lames.

Le sulfide arsénieux produit par le gaz sulfide hydrique est, jusqu'à un certain point, soluble dans l'eau, à laquelle il donne une

couleur jaune. Cette dissolution s'obtient le mieux en décomposant une dissolution d'acide arsénieux dans l'eau par le gaz sulfure hydrique. Cependant, cette dissolution est peut-être plus qu'une simple suspension de particules transparentes, car peu à peu le sulfure d'arsenic se sépare et précipite. Quelques expériences de *Pfaff* font soupçonner qu'au commencement de l'action du sulfure hydrique il se forme un composé d'acide arsénieux avec du sulfure d'arsenic, ce qui est d'autant plus probable que la même chose a lieu pour l'antimoine. Ceci mérite de nouvelles recherches; car il arrive assez souvent qu'avec de l'acide chlorhydrique on enlève de l'acide arsénieux à des précipités de sulfure arsénieux. Si l'on emploie, pour la précipitation, un excès de sulfure hydrique, et qu'on laisse la liqueur reposer dans un flacon fermé, on n'obtient que du sulfure arsénieux. Il en est de même si la liqueur a été mêlée d'acide chlorhydrique, parce que l'acide arsénieux est retenu par ce dernier jusqu'à ce qu'il se décompose. La liqueur acide où le précipité s'est formé est d'ordinaire jaunâtre, et se trouble, pendant l'évaporation, par un peu de sulfure d'arsenic, qui se dépose complètement, tandis que la liqueur se décolore.

Le sulfure arsénieux est un des sulfures puissants; il absorbe le gaz ammoniac, et se transforme avec lui en une poudre d'un jaune pâle; soluble dans toutes les liqueurs alcalines, il expulse, à chaud, l'acide carbonique des carbonates alcalins dissous, en produisant une dissolution de sulfarsénite et d'arsénite potassiques, comme nous le verrons plus en détail à propos des sulfosels.

Le sulfure arsénieux se compose de :

	Centièmes.	Équivalents.
Arsenic.....	60,90	1
Soufre.....	39,10	3

Poids atomique, = 1543,579; formule, AsS_3 ou As_2S_3 . Sa capacité de saturation est $\frac{2}{3}$ de la quantité du soufre qu'il renferme. Il est beaucoup moins vénéneux que l'acide arsénieux; c'est pourquoi on réussit quelquefois à combattre les symptômes d'empoisonnement, occasionnés par ce dernier, au moyen de l'eau saturée de sulfure hydrique. Néanmoins c'est un poison. Il entre dans la composition de ce qu'on appelle le *rusma Turcorum*, espèce de savon qu'on emploie comme épilatoire.

4° *Sulfide arsénique*. On le prépare en précipitant une dissolution un peu concentrée d'acide arsénique par le gaz sulfide hydrique, ou en décomposant, par ce gaz, une dissolution concentrée d'arséniate potassique, et précipitant le sulfosel formé par l'acide chlorhydrique. On obtient un précipité si ressemblant au sulfide précédent, qu'on ne saurait l'en distinguer au simple aspect, si ce n'est que sa teinte est un peu plus claire. Il est beaucoup moins fusible que le soufre, et conserve, après la fusion, une couleur plus foncée, rougeâtre. Il se sublime, sans altération, en une masse épaisse, peu coulante, de couleur rouge tirant sur le brun, et n'ayant rien de cristallin; cette masse est, après le refroidissement, transparente et d'une faible teinte jaune rougeâtre. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'alcool avant de le fondre, ce dernier lui enlève du soufre, qui cristallise par le refroidissement, et le sulfide prend une couleur plus foncée. Lorsqu'on le place, encore humide, sur du papier de tournesol sur lequel on fait arriver de la vapeur d'eau bouillante, il rougit le papier; lorsqu'on le fait bouillir avec de la teinture de tournesol, celle-ci devient rouge, mais reprend presque toujours sa couleur bleue par le refroidissement. Les hydrates alcalins, l'ammoniaque concentrée (celle qui est étendue laisse un résidu de soufre), et les hydrates des terres alcalines, le dissolvent. Il dégage avec effervescence le sulfide hydrique des sulfhydrates, et lorsqu'on le fait bouillir avec les carbonates et les bicarbonates, il en chasse l'acide carbonique, avec d'autant plus de facilité que la liqueur est plus concentrée.

Le sulfide arsénique se compose de :

	Centièmes.	Équivalents.
Arsenic...:.....	48,3	1
Soufre.	51,7	5

Sa capacité de saturation s'élève aux $\frac{2}{5}$, et de préférence aux $\frac{3}{5}$ de la quantité de soufre qu'il contient.

5° *Persulfure d'arsenic*. Ce degré, le plus élevé de sulfuration de l'arsenic, s'obtient en précipitant, par l'alcool, une dissolution neutre de sulfarséniate potassique ou sodique, filtrant la liqueur spiritueuse et chassant par la distillation la moitié ou les deux tiers au plus de l'alcool. La liqueur donne, par un refroidissement lent, des groupes de paillettes cristallines, jaunes et brillantes, qui souvent la remplissent en entier, quoique leur quantité en poids soit très-peu considérable. Ces paillettes contiennent toujours de petites

portions de sulfure potassique ou sodique. Elles fondent presque aussi facilement que le soufre. Le reste de la liqueur laisse souvent déposer, par suite d'une évaporation lente, un degré inférieur de sulfuration de l'arsenic, dont la couleur est rouge.

Le persulfure d'arsenic se compose de :

	Centièmes.	Équivalents.
Arsenic.....	20,61	1
Soufre.....	79,39	18

Le poids de l'équivalent est = 4561,054; formule, = AsS^8 . Il contient donc $1 \frac{1}{2}$ fois autant d'atomes de soufre que le persulfure de phosphore.

Phosphure d'arsenic. Quand on fait fondre un mélange de parties égales de phosphore et d'arsenic dans une cornue de verre, ou sous l'eau, les deux corps se combinent aisément; il en résulte un composé noir, brillant et cassant, qui doit être conservé sous l'eau.

Chlorure d'arsenic. Quand on distille un mélange d'arsenic et de chlorure mercurieux, on obtient un sublimé brun foncé, qui, vu en couches minces, paraît brun ou roux; il reste dans la cornue un amalgame d'arsenic. Le sublimé est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. La potasse caustique en extrait de l'acide arsénieux, et il se forme du chlorure potassique et de l'amalgame d'arsenic. Il contient une portion de chlore moindre que celle qui correspond à l'oxygène de l'acide arsénieux. Suivant une analyse de *Capitaine*, ce composé serait formé de 1 équivalent de chlorure mercurieux et 1 équivalent d'arsenic. Ce mode de composition n'est pas vraisemblable. Il est plus probable qu'il est formé de 1 atome d'amalgame d'arsenic et de 1 atome de chlorure mercurique, = $\text{HgAs} + \text{HgCl}$.

Chloride arsénieux. Il se forme lorsque l'arsenic brûle spontanément dans le gaz chlore à la température ordinaire. On l'obtient aussi en distillant un mélange d'une partie d'arsenic et de six parties de chlorure mercurique, ou, d'après *L. Gmelin*, en distillant de l'acide arsénieux avec du sel de cuisine et un excès d'acide sulfurique concentré. Il passe un liquide incolore, oléagineux et très-lourd. Il fume à l'air, ne se solidifie pas encore à -29 degrés, et entre en ébullition à $+132$ degrés. Son gaz a, d'après *Dumas*, 6,3 pour poids spécifique.

Le chloride arsénieux a pour composition :

	Centièmes.	Équivalents.
Arsenic.....	41,45	1
Chlore.....	58,55	3

Poids de l'équivalent, = 2268,04. A l'état de gaz, il se compose de 1 volume de gaz d'arsenic et de 3 volumes de chlore, le tout condensé en 2 volumes; de là le poids spécifique calculé, = 6,258. L'eau le décompose en acide arsénieux et en acide chlorhydrique. Il dissout, à l'aide de la chaleur, le soufre et le phosphore, qui se séparent cependant par le refroidissement de la liqueur. Il absorbe jusqu'à dix fois son volume de gaz oxychloride carbonique, qui reprend l'état de gaz lorsqu'on ajoute de l'eau à la liqueur. Il se combine avec l'huile de térébenthine, l'huile d'olive, et avec la colophane. — On ignore s'il existe un chlorure proportionnel à l'acide arsénique; on ne peut l'obtenir en distillant du sel de cuisine avec de l'arséniate potassique et de l'acide sulfurique.

Le chlorure arsénieux peut, suivant *H. Rose*, se combiner en deux proportions différentes avec le chlorure de soufre. L'une de ces combinaisons s'obtient en exposant le sulfure hyparsénieux pulvérulent, à la température ordinaire, à l'action d'un courant lent de gaz chlore sec. Ce sulfure absorbe le gaz chlore pour former un corps liquide brun, qui ne peut plus s'unir à du chlore; du moins cette union ne s'effectue pas sans l'influence de la chaleur ou de la lumière directe du soleil. L'autre combinaison s'obtient de la même manière avec le sulfure arsénieux; elle ressemble, par son aspect, parfaitement au composé précédent. La première se compose de $AsCl^3 + 2S_2Cl_2$, et la dernière de $AsCl^3 + 3S_2Cl_2$. L'une et l'autre absorbent beaucoup de gaz ammoniac. Elles sont décomposées par l'eau, avec séparation de soufre et formation d'acide sulfurique, d'acide sulfureux et d'acide arsénieux.

Bromide arsénieux. Quand on met l'arsenic en contact avec le brome, les deux corps s'unissent, d'après les expériences de *Sérrullas*, avec dégagement de lumière. On ajoute peu à peu l'arsenic en poudre au brome; et quand une nouvelle dose d'arsenic ne produit plus de déflagration, on distille la masse. Le bromure passe sous forme d'un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, et cristallise dans le récipient. Il est solide au-dessous de + 20 degrés, et se liquéfie entre + 20 et + 25 degrés. A + 220 degrés, il entre en ébullition. Par le refroidissement de sa vapeur, il cristallise en prismes longs. Il répand très-peu de vapeurs à l'air, dont il attire

l'humidité. Une grande quantité d'eau le transforme en acide arsénieux, qui se dépose, et en acide bromhydrique, qui reste en dissolution.

Le bromide arsénieux se compose de :

	Centièmes.	Équivalents.
Arsenic.....	24,26	1
Brôme.....	75,74	3

Poids de l'équivalent, = 3875,0; formule, = AsBr^3 .

Iodide arsénieux. On peut l'obtenir par la voie sèche aussi bien que par la voie humide. On introduit dans une cornue à long col un mélange de 1 partie d'arsenic et de 3 parties d'iode, on plonge la cornue assez profondément dans un bain de sable pour que toute la boule soit couverte, on chauffe jusqu'à ce que les matières s'unissent, et on volatilise le composé qui en résulte. L'iodide arsénieux se dépose alors à la voûte et dans le col de la cornue, sous forme de lamelles brillantes d'un rouge brique. Pour obtenir ce composé par voie humide, on fait digérer, d'après *Plisson*, trois parties d'arsenic en poudre fine, avec dix parties d'iode et cent parties d'eau, tant qu'il se manifeste une odeur d'iode. La liqueur claire et décantée est soumise à l'évaporation; à un certain degré de concentration, on obtient des cristaux rouges d'iodide arsénieux. Pour l'avoir à l'état anhydre, il faut évaporer jusqu'à siccité, et chauffer la masse saline au point de la fondre. Après le refroidissement, elle est d'un rouge briqueté et à cassure cristalline. On peut la sublimer en majeure partie, sans qu'elle se décompose. L'iodide arsénieux se combine avec une nouvelle quantité d'iode, en une proportion qui n'est pas encore connue. Beaucoup d'eau le dissout sans résidu; mais lorsqu'on le fait digérer avec peu d'eau, il est décomposé. Il se forme alors de l'acide iodhydrique qui est dissous, et des écailles blanches et cristallines, composées d'eau, d'acide et d'iodide arsénieux, en proportions qui, d'après *Plisson*, sont variables. Cette combinaison devient jaune, et perd son eau quand on l'expose à une douce chaleur; à une température plus élevée, il se sublime d'abord de l'iodide arsénieux, puis de l'acide arsénieux. L'iodide arsénieux, dissous jusqu'à saturation dans de l'alcool bouillant, se dépose, par le refroidissement, sous forme de cristaux d'un rouge foncé; mais ni ces cristaux, ni ceux obtenus par la voie humide, ne sont complètement exempts de tout mélange d'acide arsénieux. L'alcool retient la plus grande partie

de ce qui s'est dissous, aux dépens des éléments de l'alcool transformés en d'autres combinaisons; par l'évaporation de l'alcool, on ne peut donc plus l'obtenir à l'état d'iodide.

L'iodide arsénieux a pour composition :

	Centièmes.	Équivalents.
Arsenic.....	16,55	1
Iode.....	83,45	3

Poids de l'équivalent, = 5678,58; formule, = AsI_3 . On a commencé à se servir de ce composé comme d'un médicament externe pour combattre le cancer.

Fluoride arsénieux. On l'obtient par la distillation d'un mélange de 5 parties de spath-fluor, de 4 parties d'acide arsénieux, et de 10 parties d'acide sulfurique concentré; il passe un liquide fumant, incolore, que l'eau transforme en acide hydrofluoroarsénieux et en acide arsénieux. Le verre le décompose totalement: il se dégage du gaz fluorure silicique, et il reste de l'acide arsénieux. Son poids spécifique est de 2,73, d'après *Unverdorben*, qui, le premier, a étudié ce corps. Son point d'ébullition est à + 63°, et il se compose de :

	Centièmes.	Équivalents.
Arsenic.....	57,27	1
Fluor.....	42,73	3

Poids de l'équivalent, = 1641,49; formule, = AsF_3 . Le fluorure arsénieux absorbe du gaz ammoniac, et forme ainsi un composé solide, qui peut être sublimé sans altération. L'acide hydrofluoroarsénieux qui vient d'être indiqué est une combinaison de fluorure arsénieux et d'acide fluorhydrique, laquelle n'a pas encore été bien examinée. En saturant exactement l'acide fluorhydrique par des bases salifiables, on obtient des composés de fluorure et de fluorure arsénieux, dans une proportion qui n'a pas encore été déterminée.

On n'a pas encore réussi à produire de composé arsenical avec le cyanogène.

L'arsenic se combine avec le carbone et l'hydrogène pour former un radical composé, le *kakodyle*, = $\text{C}^4\text{H}^{12}\text{As}$, qui peut être préparé isolément, et imite, bien mieux qu'aucun autre des radicaux composés connus, les radicaux simples dans leurs rapports de combinaisons. On l'obtient à l'état d'oxyde kakodylique en mêlant l'acétate sodique anhydre avec de l'acide arsénieux, et en

exposant le mélange à une température élevée, dans un vase distillatoire. Nous le décrirons, à la fin de la *Chimie végétale*, parmi les produits de la distillation sèche.

Séléniure d'arsenic. On l'obtient en dissolvant l'arsenic métallique dans le sélénium fondant. Le composé est noir, très-fusible, et moins volatil que chacun de ses éléments ; de sorte que l'excès de l'un ou de l'autre peut en être séparé par la sublimation. Il entre en ébullition à la chaleur rouge, et donne un sublimé qui paraît être du perséléniure d'arsenic ; en continuant d'exposer le résidu à une légère chaleur rouge, il reste fondu sans bouillonner, et finit par distiller lui-même, sous forme de gouttes, quand on élève la chaleur jusqu'au rouge blanc. Après le refroidissement, il est noir, tirant sur le brun, a une surface miroitante, et une cassure vitreuse et brillante.

Arséniures métalliques. L'arsenic se combine aisément avec les métaux, et rend cassants ceux qui sont malléables, et plus fusibles ceux qui le sont peu.

Arséniures de potassium et de sodium. L'arsenic s'unit aisément au potassium et au sodium. La combinaison s'opère avec dégagement de beaucoup de chaleur. L'arséniure qui en résulte est décomposé par l'eau ; le potassium ou le sodium passent à l'état d'oxydes, il se dégage du gaz arséniure trihydrique, et de l'arséniure d'hydrogène solide se sépare sous forme de flocons bruns.

L'arsenic paraît décomposer les bases salifiables fortes. Quand on fait bouillir de l'arsenic avec une dissolution concentrée de potasse, le métal s'acidifie dès que la liqueur a atteint un certain degré de concentration, et il se dégage du gaz hydrogène. En faisant fondre dans une cornue de l'arsenic en poudre fine avec de l'hydrate potassique, il se dégage d'abord un peu de gaz hydrogène, la masse se boursoufle, devient brune à l'extérieur où la chaleur a exercé plus d'action, et noire dans l'intérieur. C'est un mélange d'arséniate potassique et d'arséniure de potassium. Si on la retire et qu'on l'humecte avec de l'eau, elle se délite, et dégage pendant quelques instants du gaz arséniure trihydrique ; la masse se compose alors d'un mélange de potasse, d'arséniate potassique et d'arsenic. Ces phénomènes ont été observés pour la première fois par *Gehlen*, qui, exposé au dégagement inattendu de ce gaz, devint la victime de cette expérience, et mourut après huit jours de souffrances horribles. Les expériences de *Gay-Lussac* ont con-

firmé les résultats que *Gehlen* avait obtenus. Il pense que si l'on n'obtient point de gaz arsénieux trihydrique pendant l'action de l'arsenic sur l'alcali, cela tient à ce que la température est si élevée, que ce gaz se décompose. *Gay-Lussac* a remarqué qu'en faisant passer des vapeurs d'arsenic sur de la baryte caustique chauffée au rouge, le métal se combine avec la terre; mais la combinaison humectée ne dégage point de gaz arsénieux trihydrique. On n'a pas encore examiné la manière dont l'arsenic se comporte avec les autres bases. Calciné avec un carbonate alcalin, il n'en chasse pas l'acide carbonique. Les recherches les plus récentes sur cet objet ont été faites par *Soubéiran*. Les résultats de ses expériences mettent ces phénomènes dans un accord plus parfait avec ceux que nous connaissions déjà. Lorsqu'on fait chauffer de l'arsenic avec de l'hydrate potassique fondu et aqueux, il se forme d'une part de l'acide arsénieux par la décomposition de l'eau, et d'autre part il se dégage du gaz hydrogène exempt d'arsenic, ainsi que *Gehlen* l'a constaté. Quand le dégagement de gaz a cessé, la masse est brune, et la matière à laquelle il doit cette couleur est de l'arséniure potassique, qui produit un développement d'arséniure hydrique lorsqu'on l'arrose avec de l'eau. La décomposition, par conséquent, consiste en partie en ce que l'arsenic, à l'instar du soufre, du chlore, etc., a formé de l'arsénite et de l'arséniure potassiques. Le dégagement du gaz hydrogène ayant cessé, si on chauffe la masse jusqu'au rouge complet, l'arsénite potassique se convertit en arséniate; il se dégage de l'arsenic, dont une partie se sublime à l'état élémentaire, et dont l'autre partie, en réagissant sur la potasse non décomposée, produit de l'arséniate et de l'arséniure potassiques. Cependant la décomposition de l'arsénite ne commence qu'au rouge naissant. Avec l'hydrate sodique, la réaction est beaucoup plus faible, et il se forme moins d'arséniure sodique. Avec les terres alcalines, l'action est très-incomplète, même lorsqu'on les chauffe au rouge dans une atmosphère d'arsenic en vapeur. On n'obtient que des arsénites, et la masse se trouve colorée par une certaine quantité d'arséniure du radical terreux, qui ne développe que peu de gaz arséniure trihydrique lorsqu'on vient à ajouter de l'eau.

Arséniure d'aluminium. On obtient ce composé en chauffant jusqu'au rouge un mélange des deux métaux. Ils se combinent avec dégagement de lumière, et il se forme une masse pulvéru-

lente, d'un gris foncé, qui prend un éclat métallique gris par le frottement. A l'air, elle exhale une faible odeur de gaz arsénieux trihydrique ; elle dégage lentement le même gaz lorsqu'on la met dans l'eau froide. A chaud, le gaz se dégage brusquement.

Arsénure de glucyum. Il se forme avec dégagement de lumière, comme le précédent. C'est une poudre grise qui, mise en contact avec l'eau, dégage de l'arsénure trihydrique.

En faisant bouillir l'arsenic avec les *huiles grasses*, on obtient une masse foncée, semblable à un emplâtre, qui répand une odeur très-désagréable.

4. Antimoine (*antimonium, stibium*).

L'antimoine se rencontre à l'état de minéral dans presque tous les pays. On le trouve quelquefois à l'état natif, quelquefois à l'état d'oxyde, et le plus souvent uni au soufre. Ses minerais sont connus depuis très-longtemps, mais *Basile Valentin* est le premier qui fasse mention de la préparation de ce corps à l'état métallique. L'antimoine avait tellement attiré l'attention des alchimistes, qu'aucun autre métal, sans excepter le fer et le mercure, n'a été soumis à tant d'essais. Malgré cela, nos connaissances sur la nature de ce métal sont encore incomplètes.

L'antimoine se rencontre dans le règne minéral, où il est plus ou moins souillé d'arsenic, qu'il imite sous tous les rapports. L'antimoine et l'arsenic se remplacent dans les composés naturels, dont la forme cristalline n'est pas par là altérée ; il est rare que l'un existe sans être accompagné au moins d'une trace de l'autre. Cependant il est facile d'obtenir l'arsenic exempt d'antimoine, parce que de l'arsenic pur se sublime d'une combinaison beaucoup moins volatile, d'où il est d'autant plus difficile de le séparer complètement, qu'en raison de leur affinité chimique l'un et l'autre se comportent à peu près de même envers les réactifs par lesquels on cherche à en obtenir la séparation. C'est donc une chose très-rare d'obtenir l'antimoine assez pur pour que, fortement chauffé au chalumeau avec du carbonate sodique sur du charbon, il ne donne pas d'odeur arsenicale manifeste, en y soufflant bien. Comme l'antimoine est diversement employé comme médicament interne, il est de la plus grande importance d'en éliminer l'arsenic ; mais cette question ne doit pas encore être considérée comme suffisamment résolue.

C'est par le procédé suivant qu'on obtient le plus facilement l'antimoine métallique. On prend quatre parties de sulfure antimonique, trois parties de tartre brut et une et demie de nitre, on les réduit en poudre très-fine, et on les mêle exactement; la masse est jetée par petites portions dans un creuset rouge, et après la détonation on la laisse dans le feu jusqu'à ce qu'elle soit entièrement fondue. Plus la fusion est rapide, moins on perd d'antimoine. On peut ensuite verser la masse fondue hors du creuset; le mieux est de la jeter dans un moule de métal conique, intérieurement enduit d'huile. Le métal fondu gagne le fond, et est ensuite facile à séparer de la masse saline. Quand on opère sur de petites quantités, il est préférable de laisser refroidir la masse entière dans le creuset, que l'on casse ensuite pour retirer le culot métallique. Le carbone de l'acide tartrique et le soufre de l'antimoine s'oxydent pendant cette réduction aux dépens du nitre, et l'antimoine mis à nu tombe au fond de la masse saline fondue. On fait entrer du tartre dans le mélange, soit pour rendre le sel plus fusible par l'alcali qui reste, soit pour réduire, par le carbone de l'acide tartrique, une partie d'antimoine, qui s'est oxydée aux dépens du nitre. La masse saline, formée dans cette circonstance, contient un mélange de sulfate et de carbonate potassiques avec du sulfure de potassium, dans lequel est dissoute une portion assez notable de sulfure antimonique.

Le sulfure d'antimoine qu'on trouve dans le commerce est mêlé de quantités plus ou moins grandes de sulfantimonite plombique et de sulfure ferrique, ainsi que de sulfide arsénieux. Par le procédé de réduction indiqué, ces métaux sont aussi réduits, et restent dans l'antimoine métallique, sous forme d'antimoniure plombique et d'antimoniure ferrique fondus. Une plus forte proportion d'arsenic reste dans la scorie à l'état de sulfarséniate potassique, mais tout ne s'y trouve pas; l'antimoine n'est donc pas exempt d'arsenic. L'antimoine ainsi préparé, et connu dans le commerce sous le nom de *régule d'antimoine*, est par conséquent loin d'être de l'antimoine pur. Ce qu'il y a de plus difficile, c'est la séparation de l'arsenic. Parmi les nombreuses méthodes qu'on a proposées pour son élimination, celle de *Wöhler* est probablement la meilleure. Elle se fonde sur la transformation des métaux en acides par la combustion avec du nitre; l'arséniate potassique, outre l'alcali en excès, se dissout alors facilement dans

l'eau, tandis qu'il reste de l'antimoniate potassique non dissous.

Ce chimiste prescrit d'opérer de la manière suivante : Après avoir pulvérisé exactement et mêlé ensemble 1 partie d'antimoine et $1 \frac{1}{4}$ partie de nitre, on ajoute au mélange $\frac{1}{2}$ partie de carbonate potassique ou sodique anhydre et pulvérisé. On chauffe la masse au rouge dans un creuset de Hesse. Dès que celui-ci est devenu faiblement incandescent, la masse commence à brûler tranquillement. Quand la combustion est achevée, on comprime la masse avec une spatule en fer, on couvre le creuset, et l'on donne encore pendant une demi-heure environ une chaleur plus forte, de manière que la masse devienne pultacée, sans cependant entrer en fusion. De temps à autre on la comprime encore, quand elle s'est boursoufflée, par le dégagement des gaz. Alors on la retire encore incandescente, et par conséquent encore molle, du creuset, au moyen d'une spatule, et, après l'avoir réduite en poudre, on la jette dans de l'eau portée d'avance à l'ébullition. Déduction faite de l'excès d'alcali, cette masse consiste en antimoniate et arséniate alcalin. Celui-ci peut être extrait au moyen de l'eau, qui ne dissout pas l'antimoniate alcalin. Après avoir continué l'ébullition pendant quelque temps et avoir fortement remué la masse, on décante la liqueur avec le sédiment fin qu'elle tient en suspension, et on la sépare ainsi des grains plus gros, non encore ramollis complètement; on écrase ceux-ci dans le vaisseau même au moyen d'un piston, et on les fait de nouveau bouillir avec de l'eau. Après quoi on ajoute toute la masse liquide à celle qu'on a obtenue précédemment, on laisse se déposer l'antimoniate alcalin pulvérulent suspendu dans la liqueur, et on décante la lessive alcaline, qui se clarifie rapidement. On jette de nouveau, et à la fois, de grandes quantités d'eau sur le sel, on remue le tout, et on décante la liqueur quand elle s'est clarifiée. De cette manière, le lavage exact du sel se fait en très-peu de temps. Quand il est achevé, on rassemble le sel sur un filtre pour le dessécher. La lessive alcaline ne tient pas assez d'antimoine en dissolution pour qu'il vaille la peine de le séparer par l'addition d'un acide. Du reste, il faut remarquer que les eaux de lavage ajoutées en dernier lieu ne se clarifient plus d'une manière aussi complète, ou du moins en si peu de temps que la première lessive, qui est très-riche en alcali. Voilà pourquoi, après avoir décanté la première lessive, on peut jeter de suite l'antimoniate

potassique sur le filtre, et en laisser s'opérer le lavage au moyen d'un flacon à laver les filtres (1).

L'antimoniate potassique ainsi obtenu est presque entièrement exempt d'arsenic; cependant, chauffé par un fort soufflage avec du charbon au chalumeau, il exhale d'ordinaire une faible odeur arsénicale; il est blanc et pulvérulent. S'il est jaune, il contient de l'antimoniate plombique ou ferrique. On en extrait le métal en le faisant fondre à une chaleur rouge peu intense, avec la moitié de son poids de tartre. De cette manière on obtient un régule d'antimoniure potassique bien fondu, peu éclatant et légèrement malléable. On le casse en petits morceaux, et, pour oxyder et éliminer le potassium, on jette le produit dans l'eau, où il donne lieu à un développement très-violent de gaz hydrogène. La poudre d'antimoine exempte de potassium, qui reste, est employée dans cet état, ou réunie en un régule par la fusion. — Dans cette purification, l'addition du carbonate potassique au nitre est absolument nécessaire; car s'il n'y avait pas un excès d'alcali, l'acide antimonique retiendrait une portion de l'acide arsénique produit, probablement à l'état d'arséniate antimonique. — Au lieu du nitre ordinaire, on peut employer avec le même avantage du nitrate sodique (nitre du Chili), d'autant plus que l'antimoniate sodique est un sel encore moins soluble dans l'eau que l'antimoniate potassique, et que le nitre du Chili est moins coûteux que le nitre ordinaire.

L'antimoine ainsi obtenu est débarrassé du fer et du plomb qui pourraient y être contenus, en en oxydant un tiers avec de l'acide nitrique, pour le convertir en oxyde antimonique, qui, lavé et desséché, est mêlé, dans un mortier, avec les deux tiers restants broyés en poudre fine; ce mélange est ensuite chauffé jusqu'à fusion dans un creuset couvert. Après le refroidissement, il se sépare en deux couches, dont l'inférieure est de l'antimoine pur, tandis que la supérieure est de l'oxyde antimonique, souillé et fondu avec les oxydes des métaux étrangers, lesquels se sont oxydés aux dépens de l'oxyde antimonique, en même temps qu'une portion correspondante de l'antimoine s'est réduite.

Liebig prescrit, pour purifier l'antimoine de l'arsenic, de mêler

(1) Voir, dans le dernier volume, l'article *Flacon à laver les filtres*.

16 parties de régule d'antimoine en poudre grossière avec 1 partie de sulfure antimonique naturel et 2 parties de carbonate sodique sec, d'introduire le mélange dans un creuset de Hesse, de l'y chauffer jusqu'à la fusion, et de le maintenir fondu pendant une heure. L'emploi de cette méthode repose sur ce que la soude forme un sulfate et un trisulfure sodique aux dépens du soufre contenu dans le sulfure antimonique; le trisulfure sodique occasionne la formation d'un sulfantimonite sodique, duquel, par une fusion continuée, l'antimoine est précipité par l'arsenic, le plomb, le fer et le cuivre : ceux-ci sont ensuite pris par le sulfosel, et laissent enfin l'antimoine pur. Mais l'antimoine séparé s'unit par là à du sulfure antimonique qui y est retenu, malgré l'action du flux alcalin. Il faut donc, après l'avoir refroidi et débarrassé de la scorie, le broyer et le fondre deux fois de nouveau avec du carbonate sodique, en l'y maintenant chaque fois en fusion pendant une heure. Pour la première fusion, on emploie $1 \frac{1}{2}$ fois autant d'antimoine en poids qu'il y a de carbonate sodique, et la seconde fois on se sert de quantités égales. La scorie de la première fusion est d'un brun hépatique, celle de la dernière est d'un jaune clair. Pour 16 parties de régule d'antimoine on obtient 15 parties d'antimoine purifié. Cependant, il n'est pas aussi pur d'arsenic comme celui obtenu par la méthode de *Wöhler*.

On a encore proposé les méthodes suivantes pour éliminer l'arsenic :

Wiegand fait digérer le sulfure antimonique naturel divisé par suspension, avec le double de son poids d'ammoniaque caustique, et on le laisse 48 heures dans un flacon fermé, en l'agitant de temps en temps. L'ammoniaque dissout facilement le sulfide arsénieux qui s'y trouve, tandis qu'il ne se charge du sulfide antimonieux qu'en proportion moindre. Le liquide est ensuite décanté, et la partie non dissoute, qui passe pour être exempte d'arsenic, est lavée. C'est de là que l'antimoine est extrait à l'aide du nitre et du tartre, d'après le procédé qui vient d'être décrit.

Capitaine indique, comme une méthode sûre d'éliminer la dernière trace d'arsenic, de mêler 1 partie d'antimoine bien pulvérisé exactement avec 3 parties de chlorure mercurique en poudre fine, et de distiller le mélange. Il passe dans le récipient un chlorure antimonique brun, qui, par une nouvelle rectification, passe incolore, mais laisse un corps brun, qui, en se sublimant,

s'attache à la voûte de la cornue ; c'est la combinaison précédemment mentionnée de $\text{HgAs} + \text{HgCl}$. Le chlorure antimonique est ensuite précipité par l'eau, pour en retirer l'oxyde antimonique ; et celui-ci est réduit par du flux noir.

Il existe encore un autre procédé pour extraire l'antimoine du sulfure. On chauffe un creuset jusqu'au rouge blanc complet, et on y jette une quantité déterminée de petits clous. Lorsque ceux-ci ont atteint la température du creuset, on y ajoute une quantité double de sulfure antimonique, on couvre le creuset, et on fait fondre la masse. Le soufre se combine alors avec le fer, et l'antimoine est mis en liberté. Le métal qu'on obtient par ce moyen renferme du fer, et reçoit, dans les pharmacies, le nom de *régule d'antimoine martial*. *Berthier* a rectifié cette méthode de la manière suivante : 100 parties de sulfure antimonique naturel, 42 parties de limaille de fer, 10 parties de sulfate sodique anhydre, et 2 parties de poudre de charbon, sont exactement mêlées ensemble, et chauffées jusqu'à fusion dans un creuset couvert. Le charbon réduit le sulfate sodique en sulfure de sodium, qui dissout ensuite les sulfures de fer et d'arsenic, en séparant l'antimoine métallique. Cependant, il faut le refondre encore plusieurs fois avec du carbonate sodique, afin de le débarrasser d'un restant de soufre.

Dans l'état de pureté, l'antimoine est d'un blanc argentin, a beaucoup d'éclat, et une texture à lamelles fines ou à grains cristallins. Le métal impur qu'on trouve dans le commerce est souvent si lamelleux, que les lames forment presque des clivages. Il est facile de l'obtenir à l'état cristallisé ; il suffit pour cela de le faire fondre, de le laisser refroidir lentement, et de décanter, après la solidification de la surface, la partie encore liquide, qui occupe le centre. D'après *Haiüy*, sa forme cristalline est un octaèdre ; mais, d'après *Marx*, elle est un rhomboèdre qui s'approche beaucoup du cube, sans s'accorder avec le système régulier. Suivant *Mitscherlich*, l'antimoine a la même forme cristalline que le tellure et l'arsenic, avec lesquels il est isomorphe. De l'antimoine fondu, qui a été refroidi dans un vase conique, présente à sa base une cristallisation stellaire. Il est cassant, et facile à pulvériser. Son poids spécifique est de 6,702 à 6,86. *Scheerer* et *Marchand* ont trouvé le poids spécifique de l'antimoine parfaitement pur, = 6,715. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,05077 ; d'après *Dulong* et

Petit, = 0,0507. Il est facile à fondre; on assigne son point de fusion à $+ 425^{\circ}$. A la chaleur blanche, il se vaporise et peut être distillé dans un courant de gaz hydrogène, d'après le procédé décrit à la distillation du tellure; seulement il faut employer une chaleur plus forte que pour le tellure.

L'antimoine se conserve intact dans l'air, aussi bien que dans l'eau et dans les dissolutions alcalines.

Il n'est attaqué par d'autres acides étendus que par l'acide nitrique et l'eau régale. L'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud, avec dégagement de gaz acide sulfureux, et le change en sulfate d'oxyde antimonique.

L'atome de l'antimoine pèse 806,452, et il a pour symbole Sb (d'après le nom latin *stibium*). La plupart du temps il se combine par deux atomes; l'atome double, Sb, pèse 1612,904.

Combinaisons de l'antimoine avec l'oxygène. En chauffant l'antimoine à l'air, il entre en ébullition, s'embrase à la chaleur rouge, brûle sans flamme avec une fumée blanche qui se condense sur les corps froids environnants, et se dépose fréquemment sous forme de cristaux blancs et brillants, qu'on appelait autrefois *fleurs d'antimoine* ou *neige d'antimoine*. Quand on dirige des vapeurs d'eau sur de l'antimoine chauffé au rouge, il s'oxyde peu à peu aux dépens de l'eau, quoique inversement l'oxyde soit réduit par le gaz hydrogène. Mais ce mode d'action se retrouve chez plusieurs métaux. Si le gaz aqueux prédomine et entraîne le gaz hydrogène, le métal s'oxydera; si c'est le gaz hydrogène qui prédomine et entraîne le gaz aqueux, l'oxyde se réduira en métal. Lorsqu'on chauffe un petit fragment d'antimoine sur du charbon, au chalumeau, jusqu'à ce que le métal soit entré en ébullition, et qu'on le laisse alors tomber par terre, le globule métallique, qui éclate en rayons, produit une étoile lumineuse. Du reste, l'antimoine partage cette propriété avec d'autres métaux très-fusibles et très-inflammables, tels que le bismuth, et surtout l'étain. Si on laisse le globule métallique sur le charbon, après l'avoir porté au rouge blanc, il brûle avec vivacité. Des cristaux lamelleux se déposent sur le charbon, et forment autour du grain un réseau cristallin, à travers les mailles duquel on voit que le métal se maintient à la chaleur rouge, et continue à brûler.

L'antimoine a la même série d'oxydes que l'arsenic. Il a un sous-oxyde, un oxyde, qui joue en même temps le rôle d'un acide (acide

antimonieux), et un véritable acide (acide antimonique); enfin il a, outre ces deux derniers, un degré apparent d'oxydation, analogue à l'acide nitrique rouge, et composé de 1 atome d'oxyde antimonique ou d'acide antimonieux, et de 1 atome d'acide antimonique. Les degrés d'oxydation de l'antimoine ont été l'objet de nombreuses recherches et d'opinions partagées. *Berthollet* y trouva un appui pour sa théorie, d'après laquelle les corps devaient pouvoir s'unir en toutes proportions comprises entre un maximum et un minimum. Mais *Proust* démontra que l'antimoine n'a que deux oxydes, l'un fusible, l'autre infusible, et que ce que *Berthollet* avait pris pour des composés en proportions indéterminées, n'était que des mélanges de ces deux oxydes. Dans une investigation que je fis à ce sujet en 1812, je trouvai que l'antimoine possède un oxyde encore plus élevé que celui précédemment connu, et que c'était un acide, l'acide antimonique. Comme l'oxyde non fusible est intermédiaire entre l'acide et l'oxyde fusible, et comme j'avais constaté qu'il s'unit aux bases salifiables, je crus qu'on pourrait lui donner le nom d'acide *antimonieux*; il garda ce nom jusqu'au moment où *Mitscherlich* fit voir, en 1840, que cet acide, en se combinant avec les alcalis aussi bien qu'avec l'acide tartrique, se divise en acide antimonique et en oxyde d'antimoine, de même que cela arrive pour l'acide nitrique rouge, $\ddot{N} + \ddot{N}$, avec l'eau ou les alcalis. Il résultait de là que ce composé, de même que ce dernier corps, n'était pas un degré d'oxydation absolu et constant, mais une combinaison chimique définie entre l'acide et l'oxyde. Il faut donc changer son nom d'acide antimonieux contre celui d'*antimoniate d'oxyde antimonique*; et cela avec d'autant plus de raison que l'oxyde antimonique, s'il joue le rôle d'un acide, doit être appelé acide antimonieux, parce que sa composition est à celle de l'acide antimonique comme celle des acides nitreux, phosphoreux et arsénieux est à la composition des acides formés avec ces principes constituants.

1. *Sousoxyde d'antimoine*. C'est un corps d'un gris foncé ou noir, analogue au sousoxyde d'arsenic. On l'obtient lorsque, en déchargeant une pile électrique par une dissolution de sulfate sodique ou zincique dans l'eau, on emploie l'antimoine comme conducteur positif dans la liqueur. Il se forme pendant que le courant n'est pas trop violent, et il se détache du métal sous forme de flocons d'un gris foncé. On ne connaît pas jusqu'à présent

d'autre méthode pour le produire. Traité par de l'acide chlorhydrique concentré, il se change en chlorure antimonique, qui se dissout, et en antimoine réduit, qui reste insoluble.

2. *Oxyde antimonique, acide antimonieux.* L'un de ces noms est affecté à la base, l'autre à l'acide. Il se produit de diverses manières : 1^o lorsqu'on traite de l'antimoine en poudre fine, à chaud, avec de l'acide nitrique exempt d'acide chlorhydrique, de 1,22 à 1,3 poids spécifique. L'antimoine décompose l'acide avec dégagement de gaz oxyde nitrique, et l'oxyde ainsi formé ne se dissout pas dans l'acide, mais il y reste non dissous, d'ordinaire sous forme d'une poudre cristalline extrêmement divisée, qui enveloppe le métal tellement, qu'il n'est guère facile d'en convertir toute la quantité en oxyde, même lorsque la masse est fortement et souvent agitée. L'oxyde antimonique ainsi formé est blanc; s'il a une teinte grisâtre, cela tient à de la poudre métallique non encore oxydée, qui apparaît à travers la couche d'oxyde qui l'enveloppe.

2^o Lorsqu'on chauffe avec de l'acide sulfurique concentré la poudre d'antimoine métallique, ou même de sulfure antimonique, jusqu'à ce que le tout soit changé en sulfate d'oxyde antimonique. Cette opération s'exécute en grand dans des chaudières de fonte. Lorsque, après l'agitation continuée de la masse épaisse, blanche, il ne se développe plus d'acide sulfureux, on la laisse refroidir et on y ajoute de l'eau, qui dissout non-seulement l'acide sulfurique mis en excès, mais aussi décompose le sulfate et en sépare l'oxyde, qui est ensuite bien lavé et desséché.

3^o Lorsqu'on verse goutte à goutte dans une dissolution de carbonate alcalin le chlorure antimonique dissous par de l'acide chlorhydrique étendu, avec la précaution de ne pas en saturer complètement l'alcali, il se précipite de l'oxyde antimonique, qui est lavé à l'eau bouillante et desséché. Avec de l'eau simple on obtient un précipité d'oxyde souillé de chlorure.

4^o Lorsqu'on fait arriver un courant d'air, dans un appareil convenable, sur de l'antimoine maintenu à la fusion incandescente, le métal s'oxyde, et l'oxyde ainsi formé se volatilise, pour se déposer aux parties froides de l'appareil.

5^o Lorsqu'on grille du sulfure antimonique à l'air libre. On réduit du sulfure antimonique en une poudre fine, et on le chauffe dans un vaisseau ouvert et plat d'argile calcinée, d'abord très-doucement, de manière que la poudre ne puisse ni s'agglomérer

ni fondre : dans ce cas, la masse devrait être refroidie et de nouveau pulvérisée. Pendant le grillage, on le remue souvent. Le soufre brûle et se change en acide sulfureux, tandis que l'antimoine se convertit en oxyde, qui se transforme insensiblement en antimoniate d'oxyde antimonique. Dès que la poudre commence à prendre une couleur grise, elle supporte une chaleur plus forte; à la fin on peut la chauffer jusqu'au rouge, pour en éliminer les dernières traces de soufre. La masse, d'un gris blanchâtre, complètement grillée, est de l'antimoniate d'oxyde antimonique. On la réduit en une poudre fine; on la mêle exactement avec $\frac{1}{20}$, tout au plus avec $\frac{1}{16}$ de son poids de sulfure antimonique, et on fait fondre le mélange dans un creuset. L'antimoine, aussi bien que le soufre du sulfure antimonique qui y a été ajouté, s'oxyde aux dépens de l'acide antimonique, qui se réduit par là à l'état d'oxyde, pendant que le tout entre en fusion. La masse fondue est versée sur une tôle froide, et s'y refroidit. Elle est maintenant d'un gris blanchâtre, et à cassure fortement cristalline. Cet oxyde est cependant très-impur, et il renferme les oxydes de tous les métaux contenus dans le sulfure antimonique. On peut le purifier en le dissolvant jusqu'à saturation dans l'acide chlorhydrique du commerce, et on précipite la dissolution en la versant goutte à goutte dans une plus grande quantité d'eau : l'oxyde antimonique, souillé d'un peu de chlorure antimonique, se précipite, et les métaux étrangers restent dissous dans les acides. Mais l'oxyde ainsi précipité n'est pas exempt d'arsenic, et il ne le devient ni par l'ébullition, ni par la fusion avec le carbonate alcalin. Dans ce dernier cas, il s'unit à l'alcali, qu'on ne peut plus enlever complètement par le lavage à l'eau; mais on l'enlève par de l'acide nitrique étendu. Si l'on emploie de la potasse, la quantité d'alcali peut s'élever, d'après *Brandes*, jusqu'à $6\frac{1}{3}$ pour cent.

L'oxyde antimonique a les propriétés suivantes : Obtenu par l'acide nitrique, c'est une poudre blanche, qui ne contient pas d'eau. Celui qui a été retiré du sulfate et du chlorure antimonique est blanc et floconneux; c'est un hydrate d'oxyde antimonique. L'oxyde antimonique a une grande tendance à cristalliser, tant par voie humide que par voie sèche. Il est isomorphe avec l'acide arsénieux, et dimorphe comme celui-ci. Par la sublimation, il se prend en cristaux blancs, brillants, prismatiques, mais qui sont entremêlés de petits octaèdres réguliers également d'oxyde anti-

monique. Dans le règne minéral on le rencontre, quoique rarement, cristallisé en prismes. Ces cristaux ont pour poids spécifique 5,6. De l'oxyde antimonique très-divisé, étant légèrement chauffé dans un point, s'enflamme à l'air avant de fondre, et brûle comme de l'amadou, en se changeant en antimoniate d'oxyde antimonique. Chauffé dans un vase où l'air ne peut pas se renouveler, il jaunit d'abord; mais cette coloration disparaît par le refroidissement, puis il fond en un liquide jaune, qui se prend en cristaux par le refroidissement. La masse cristalline est d'un gris de perle et d'un éclat nacré. A une température plus élevée, il se sublime sans résidu. Les cristaux ainsi sublimés ne présentent aucune coloration. Si, pendant la sublimation, il subit le contact de l'air, il laisse un résidu blanc d'antimoniate d'oxyde antimonique, qui n'est ni fusible ni volatil. Par l'ébullition avec l'eau, il est dissous en petite quantité. La dissolution ne se trouble pas par le refroidissement, mais elle devient rouge, si l'on y fait arriver du sulfide hydrique; puis elle dépose un peu de sulfure antimonique.

L'oxyde antimonique peut donner naissance à des sels particuliers; mais les acides doivent être pour cela concentrés. Ces sels sont décomposés par l'eau, qui en extrait l'acide avec très-peu d'oxyde antimonique, et laisse l'hydrate d'oxyde non dissous. L'acide tartrique le dissout, sans qu'il puisse en être précipité de nouveau par l'eau. La même chose a lieu avec l'acide acétique. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à ces dissolutions étendues d'eau, on peut en précipiter l'antimoine à l'état métallique sur du zinc, ou mieux encore sur du fer.

Considéré comme acide antimonieux, il a la propriété de se laisser tout aussi facilement séparer des bases avec lesquelles il est combiné, si celles-ci sont solubles. Par la voie humide, il ne chasse pas l'acide carbonique, si on le fait bouillir avec un carbonate alcalin; mais si on le fait fondre avec le carbonate, il s'unit à l'alcali en expulsant l'acide carbonique. En faisant fondre ensemble des poids atomiques égaux de carbonate potassique et d'acide antimonieux, on obtient un antimonite potassique neutre. Lorsqu'on pulvérise ce sel fondu et qu'on y verse de l'eau, celle-ci dissout de la potasse caustique, et laisse un hydrate d'acide antimonieux alcalin. Cet hydrate étant bouilli avec une dissolution plus concentrée d'hydrate potassique, il s'en dissout une bonne partie dans l'alcali; mais lorsqu'on laisse ensuite refroidir la dissolution lente-

ment dans un vase couvert, ce qui s'était dissous se dépose sous forme de petits octaèdres réguliers, qui grossissent d'autant plus que le refroidissement est plus lent. Si celui-ci est brusque, l'acide antimonieux se précipite sous forme d'une poudre fine.

Mitscherlich a remarqué, relativement à la dimorphie de l'oxyde antimonique, qu'en versant dans une dissolution bouillante de carbonate sodique, goutte à goutte, une dissolution de chlorure antimonique par l'acide chlorhydrique, avec la précaution de ne pas saturer complètement l'alcali, on obtient un précipité qui, examiné sous le microscope composé, ne présente que des cristaux prismatiques. On pourrait être ainsi porté à croire que l'oxyde antimonique prend la forme octaédrique lorsqu'il se sépare des bases, et la forme prismatique lorsqu'il se sépare des acides. Cependant, lorsqu'on chauffe jusqu'à l'ébullition une dissolution de chlorure antimonique par l'acide chlorhydrique, et qu'on la mêle ensuite de beaucoup d'eau bouillante tant que le précipité se redissout, on voit, par un refroidissement lent, l'oxyde antimonique se déposer en cristaux octaédriques plus grands que ceux qu'on pourrait obtenir de toute autre manière.

L'oxyde antimonique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Antimoine.	84,32	2
Oxygène.	15,68	3

Poids atomique, = 1912,903; formule, = SbO_3 ou Sb^{III} . Sa capacité de saturation est = 5,227, ou $\frac{1}{3}$ de son oxygène.

3° *Acide antimonique*. On le prépare en dissolvant l'antimoine dans l'eau régale, évaporant la dissolution jusqu'à siccité, ajoutant au résidu de l'acide nitrique concentré, et chauffant la masse à une température qui ne doit pas s'élever au rouge, jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit chassé. Il se présente alors sous forme d'une poudre qui est d'un jaune pâle, ou, quand elle retient de l'acide nitrique, d'un jaune foncé. L'acide antimonique est insoluble dans l'eau et sans saveur. Il ne décompose pas les carbonates alcalins par la voie humide; mais il se combine avec leur alcali, et chasse l'acide carbonique quand on le chauffe avec eux. Il est soluble dans la potasse caustique bouillante; les acides précipitent de la dissolution une poudre blanche, qui est l'acide antimonique aqueux, lequel rougit le papier de tournesol, et se dissout, sans le secours de la chaleur, dans l'acide chlorhydrique,

ainsi que dans les alcalis caustiques. La dissolution dans l'acide chlorhydrique donne de suite, ou au bout de quelque temps, un précipité, quand on l'étend d'une petite quantité d'eau; mais si l'on y verse beaucoup d'eau à la fois, elle reste limpide, d'après *L. Gmelin*. On obtient aussi l'acide antimonique aqueux en précipitant par l'eau la dissolution d'antimoine dans l'eau régale, ou en faisant détoner l'antimoine avec quatre fois son poids de nitre, et lavant la masse d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide nitrique. A une douce chaleur, l'acide aqueux abandonne son eau, qui s'élève à 5,09 pour cent de son poids; en même temps sa couleur devient d'un jaune citrin, pâle, mais pur, et il perd la propriété de rougir le papier de tournesol. Quand on le chauffe jusqu'au rouge, il donne de l'oxygène, et se convertit en antimoni-ate d'oxyde antimonique.

L'acide antimonique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Antimoine.	76,34	2
Oxygène.....	23,66	5

Poids atomique, = 2112,903; formule, = SbO^5 ou $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot\cdot}{\text{b}}$. La capacité de saturation de l'acide antimonique est égale au cinquième de la quantité d'oxygène qu'il renferme, ou à 4,732. L'acide aqueux est $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot\cdot}{\text{b}}$.

L'acide hydraté et l'acide jaune anhydre existent dans deux états isomériques différents, qu'on retrouve aussi dans leurs sels, surtout dans ceux qu'ils forment avec les oxydes métalliques. Les antimoniates alcalins deviennent, par la calcination, insolubles dans l'eau, et on peut ensuite les laver à l'eau froide sans les dissoudre. Cependant, par une ébullition prolongée dans l'eau, ils s'y dissolvent complètement: ils passent ainsi à un autre état isomérique, et peuvent alors être obtenus dans une solution sirupeuse sans s'y déposer. Dans cet état, leur dissolution, traitée par des sels métalliques, produit des composés insolubles, qui se trouvent dans la même modification isomérique que le sel alcalin. Par un acide plus puissant, l'acide antimonique peut être facilement séparé, et il présente alors la même modification que l'hydrate. Si, au contraire, ces antimoniates métalliques sont bien lavés, desséchés, puis légèrement chauffés, de manière que l'eau chimiquement combinée s'en sépare, ils conservent encore leur

couleur et se trouvent encore dans la même modification. Mais si on les chauffe ensuite plus fortement, ils passent, avec un vif phénomène lumineux qui les parcourt instantanément, à une autre modification, en même temps qu'ils perdent leur couleur et deviennent presque blancs; ils ne peuvent être dissous ni décomposés par les acides les plus puissants. Ils se comportent alors, relativement à leur premier état, comme, par exemple, le feldspath (silicate aluminico-potassique naturel) relativement au même composé, préparé par la voie humide. Dans le premier état il n'est pas attaqué par les acides, tandis que dans le dernier ceux-ci le dissolvent et le décomposent facilement. Probablement la dimorphie de l'acide antimonieux dépend de même de diverses modifications isomériques.

Antimoniate d'oxyde antimonique (improprement appelé *acide antimonieux*). Il se forme par la combustion lente de l'oxyde antimonique à l'air, ou en grillant du sulfure antimonique tant qu'il absorbe encore de l'oxygène, ainsi que par la calcination de l'acide antimonique. Quoi qu'il en soit, il s'obtient le plus facilement en oxydant par l'acide nitrique l'antimoine réduit en poudre, évaporant par la chaleur l'excès d'acide nitrique, et calcinant le résidu sec. 100 parties d'antimoine donnent ainsi 124,8 parties d'antimoniate antimonique. Ce composé est blanc, pulvérulent, et supporte le rouge blanc sans fondre et sans se volatiliser. Il est sans saveur, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et les oxacides. Chauffé au chalumeau, sur du charbon, avec ou sans carbonate sodique, il ne donne pas de globule d'antimoine, parce que la température exigée pour sa réduction est si élevée que l'antimoine se sublime. Chauffé avec du flux noir dans un creuset, il donne de l'antimoine réduit à un feu violent, mais qui contient du potassium. Mêlé avec de la poudre d'antimoine et chauffé jusqu'au rouge dans un vase clos, il fond et se change en oxyde antimonique, en absorbant un $\frac{1}{3}$ de l'antimoine qu'il renferme déjà; et 1 atome d'antimoniate antimonique donne naissance à 3 atomes d'oxyde antimonique. En le mêlant avec 12 $\frac{1}{6}$ pour cent de sulfure antimonique et chauffant le mélange jusqu'à la fusion, on obtient également de l'oxyde antimonique. Si l'on ajoute plus de sulfure antimonique, celui-ci s'unit, par la fusion, à l'oxyde.

Il ne se dissout pas par la digestion avec l'acide sulfurique concentré: cet acide n'enlève qu'une petite portion d'oxyde. Il se dis-

sout difficilement dans l'acide chlorhydrique concentré, et il en est précipité par l'addition d'une très-petite quantité d'eau. Lorsqu'on étend la dissolution tout d'un coup d'une grande quantité d'eau, l'oxyde est précipité, tandis que l'acide antimonique reste en grande partie en dissolution. Mêlé de surtartrate potassique et bouilli avec de l'eau, il se dissout. Il se dépose alors dans la liqueur d'abord du tartrate antimonique et potassique sous forme de cristaux, et l'eau-mère se dessèche en un composé d'acide tartrique, d'acide antimonique et de potasse, présentant l'aspect d'une masse gommeuse. Fondu avec un tiers de son poids de carbonate sodique, il chasse de celui-ci l'acide carbonique. Le sel restant, pulvérisé, se dissout partiellement dans l'eau, avec laquelle on le fait bouillir. La dissolution contient de l'antimoniate sodique avec un excès de soude, et dépose, pendant le refroidissement, de l'oxyde antimonique sous forme de cristaux microscopiques. La partie non dissoute est de l'oxyde antimonique contenant de la soude. Ces expériences démontrent suffisamment que c'est là un composé d'oxyde antimonique avec l'acide antimonique. Il est formé de :

	Centièmes.	Atomes.
Antimoine	80,13	1 2 4
Oxygène	19,87	2 4 8

Le premier de ces nombres atomiques relatifs représente une composition très-simple, qu'on retrouve aussi dans plusieurs autres oxydes métalliques, par exemple, dans l'oxyde tellureux, l'oxyde stannique, l'oxyde manganique, etc. Mais comme cet oxyde ne s'unit point à d'autres oxydes, et qu'il se partage dans ses combinaisons en un degré d'oxydation supérieur, et en un autre inférieur, il est évident qu'il ne peut avoir pour composition ni 1 atome de radical pour 2 atomes d'oxygène, ni 2 atomes de radical pour 4 atomes d'oxygène; mais que, conformément à l'acide nitrique rouge, il doit se composer d'acide antimonique et d'oxyde antimonique dans les proportions suivantes :

	Centièmes.	Atomes.
Oxyde antimonique..	47,516	1
Acide antimonique...	52,484	1

Poids atomique, = 4025,8; formule, = $\ddot{\text{S}}\text{b} + \ddot{\text{S}}\text{b}$.

Antimoniure hydrique. L'antimoine se combine avec l'hydro-

gène, et paraît, comme le phosphore et l'arsenic, pouvoir produire avec ce corps un composé solide et un composé gazeux.

Suivant *Ruhland*, on obtient le *composé solide* en déchargeant, au moyen de l'antimoine employé comme conducteur négatif, une pile électrique à travers un mélange d'eau et d'un peu d'acide sulfurique. Une partie de l'hydrogène ainsi dégagé se combine avec l'antimoine, et le composé se détache sous forme de flocons bruns, qui n'ont pas été encore plus exactement étudiés.

Le gaz *antimoniure hydrique* fut d'abord préparé par *Lewis Thompson*, en 1837; mais il fut, presque à la même époque, entrepris par plusieurs autres chimistes, savoir, par *Pfaff*, *F. Simon* et *Laugier*, occupés à l'examen de la méthode de *Marsh* pour détecter l'arsenic par la production du gaz arséniure trihydrique. Tous constatèrent qu'en plongeant du zinc dans de l'acide sulfurique étendu tenant en dissolution du tartrate antimonio-potassique, il se dégage du gaz hydrogène, qui, de même que le gaz arséniure trihydrique, brûle avec une flamme blanche déposant des taches noires sur un fragment de porcelaine vernie, et que ces taches sont, non pas de l'arsenic, mais de l'antimoine.

Ce gaz n'a été jusqu'ici qu'incomplètement examiné, tant dans ses propriétés que dans son mode de préparation le plus sûr. D'après la méthode indiquée, on l'obtient mêlé d'une grande quantité de gaz hydrogène. Il s'est trouvé que l'union de l'antimoine avec l'hydrogène dépend de circonstances secondaires, dont quelques-unes peuvent entièrement empêcher sa formation. Ainsi, par exemple, en traitant l'antimoniure potassique par de l'eau qui sert à l'oxydation du potassium, on n'obtient que du gaz hydrogène pur pendant que l'antimoine se sépare.

D'après *Lassaigne*, le zinc fondu avec deux tiers de son poids d'antimoine, donne un gaz hydrogène contenant 2 pour cent de gaz *antimoniure hydrique*. L'alliage résultant de la fusion de parties égales de zinc et d'antimoine ne se dissout qu'en quantité insignifiante, et la dissolution s'arrête bientôt. Selon *Capitaine*, la plus grande partie du gaz *antimoniure hydrique* se trouve mêlée de gaz hydrogène, quand on emploie un mélange fondu de 2 parties de zinc et 1 partie d'antimoine; mais il n'a pas dit dans quelle proportion les gaz sont mélangés. On n'a pas encore réussi à préparer du gaz *antimoniure hydrique* sans mélange.

Le gaz *antimoniure hydrique* mêlé de gaz hydrogène a, d'après

Thompson, une odeur alliagée. Mais, d'après *Pfaff*, il n'a pas d'odeur particulière. Le gaz obtenu par *Thompson* renfermait probablement une trace d'arséniure trihydrique. Il brûle avec une flamme jaune intense; et si l'on fait passer le gaz à travers un tube incandescent, il se sépare de l'antimoine qui forme, dans l'intérieur du verre, à la partie chauffée, un miroir métallique. Il n'est pas absorbé par l'eau; mais quand on le laisse longtemps en contact avec celle-ci, le gaz se décompose peu à peu, l'eau devient brune, et il se précipite à la fin un corps noir; on ignore si c'est de l'antimoniure hydrique solide, ou de l'antimoine pur. Quand on le mêle avec du sulfide hydrique, il ne se manifeste pas de changement; même le gaz chlore ne paraît pas agir sur lui dans l'obscurité. Les sels métalliques le décomposent très-promptement; il se produit des précipités contenant de l'antimoine et le métal du sel employé. *Lassaigne* assure que le gaz antimoniure hydrique occasionne, dans une dissolution neutre de nitrate argentique, un précipité composé de 1 équivalent d'antimoine uni à 3 atomes d'argent; d'où il conclut que ce gaz est formé de 1 équivalent d'antimoine et de 3 équivalents d'hydrogène, comme le gaz phosphore et le gaz arséniure trihydrique, ou de 97,734 pour cent d'antimoine et de 2,266 pour cent d'hydrogène = SbH_3 . Cette opinion a pour elle l'analogie; mais *H. Rose* a constaté que le gaz antimoniure hydrique précipite, dans une dissolution de chlorure mercurique, un produit dont la composition diffère de celle qu'on obtient avec le gaz arséniure trihydrique; c'est ce qui fait penser à *H. Rose* que le gaz antimoniure hydrique n'a pas une composition analogue à celle de l'arséniure trihydrique. D'après *F. Simon*, il n'est ni absorbé ni altéré par une lessive concentrée de potasse caustique ou par l'acide nitrique concentré. D'après *Meissner*, il est absorbé par une dissolution de potasse caustique dans l'alcool, ainsi que par un mélange d'ammoniaque caustique et d'alcool; et il peut être par là distingué du gaz arséniure trihydrique, qui n'est pas absorbé par ces dissolutions. La solution du gaz arséniure hydrique dans l'alcool potassé brunit peu à peu, et laisse déposer l'antimoine sous forme d'une poudre noire.

La connaissance que nous avons de ce gaz est donc encore incomplète et incertaine.

Sulfures d'antimoine. L'antimoine se combine avec le soufre dans les mêmes proportions qu'avec l'oxygène. On obtient ces composés

par la voie humide, en dissolvant les oxydes dans de l'acide chlorhydrique concentré, ou plutôt dans le surtartrate potassique à l'ébullition, et en précipitant ces solutions par le gaz sulfure hydrique. Par la voie sèche, au contraire, on n'obtient que le sulfure correspondant à l'oxyde.

L'antimoine pulvérisé et mêlé de soufre se combine, par la chaleur, avec dégagement de lumière, et le composé qui en résulte entre en fusion. Si le soufre a été employé en excès, cet excédant se volatilise, tandis que l'excès d'antimoine se réunit par la fusion, et reste dans le sulfure.

Faraday, guidé par ses expériences électro-chimiques, avait admis que l'antimoine et le soufre peuvent se combiner dans une proportion qui contient moins de soufre que le sulfure d'antimoine correspondant à l'oxyde. Ce composé, supposé = SbS^2 , devait se dissoudre dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de gaz sulfure hydrique et formation d'un chlorure = $SbCl^2$, duquel on retirerait, au moyen de l'eau ou d'un alcali, un oxyde, = Sb . L'existence de ce composé a pour elle l'analogie de la composition de l'oxyde nitrique; cependant l'assertion de *Faraday* ne s'est pas confirmée.

Lorsqu'on mêle très-exactement 2 atomes de sulfure d'antimoine, correspondant par sa composition à l'oxyde, avec 1 équivalent d'antimoine métallique, et qu'on chauffe le mélange en vase clos jusqu'à la fusion ignée, il devrait précisément se former le composé SbS^2 ; cependant, après le refroidissement, on trouve la plus grande partie de l'antimoine à l'état de régule rassemblé sous le sulfure antimonique. Celui-ci a dissous une portion d'antimoine métallique, et l'antimoine une portion de sulfure d'antimoine. Le sulfure d'antimoine dissout, à la fusion ignée, bien plus d'antimoine qu'il n'en peut retenir à une température plus basse; et si le refroidissement s'effectue lentement, l'antimoine s'en sépare en cristaux, qui se reconnaissent à la simple vue lorsqu'on vient à rompre la masse. Quand on dissout ensuite les fragments dans l'acide chlorhydrique bouillant, ce qui se fait avec dégagement de gaz sulfure hydrique, les cristaux se séparent complètement, et constituent des prismes entrelacés penniformes. Le sulfure d'antimoine incandescent dissout ainsi 13 $\frac{1}{2}$ pour cent d'antimoine. Ce phénomène de dissolution du radical dans son sulfure le moins élevé, ainsi que sa cristallisation, ont leurs analogues dans la dissolution du phosphore par le phos-

phure phosphorique et dans sa cristallisation, etc. Les proportions du métal dissous, de même que la cristallisation qui s'effectue par le refroidissement, démontrent qu'il y a ici dissolution, et non pas combinaison chimique. Le régule ramassé sous le sulfure d'antimoine, étant réduit en poudre et bouilli avec l'acide chlorhydrique, développe un peu de gaz sulfide hydrique provenant du sulfure d'antimoine qui s'était dissous, et il reste ensuite un métal exempt de soufre.

1° *Sulfure d'antimoine, sulfide antimonieux.* On emploie ces deux noms suivant que le composé joue dans les sulfosels le rôle d'une sulfobase ou d'un sulfide. On l'avait jusqu'ici appelé *sulfide hypoantimonieux*; mais comme le composé désigné sous le nom de *sulfide antimonieux* ne paraît pas exister, le changement de nom proposé, étant plus conforme à la nomenclature des combinaisons de l'arsenic, est suffisamment justifié.

Le sulfure d'antimoine se rencontre dans le règne minéral, et porte en minéralogie le nom de *spiesglanz gris*, et en pharmacie celui d'*antimoine cru* (*antimonium crudum*), qui n'est autre chose que le sulfure d'antimoine naturel, débarrassé de la gangue qui l'accompagne. A cet effet, on introduit le minerai d'antimoine dans un vaste creuset dont le fond est percé de trous, et qu'on place au-dessus d'un creuset moins grand enfoui dans la terre, et par là maintenu froid. On met ensuite du feu autour du creuset supérieur; le sulfure fusible fond et s'écoule par les trous pratiqués au fond, tandis que la gangue reste dans ce creuset. Le sulfure s'accumule ainsi dans le creuset inférieur, d'où on le retire après le refroidissement, et on le verse dans le commerce sous forme de fragments d'un gris foncé, et à cassure cristalline radiée. Il est plus ou moins souillé de sulfantimonite plombique et de sulfure de fer, quelquefois aussi d'autres sulfures métalliques, ainsi que de sulfide arsénieux.

Outre le procédé indiqué de la fusion directe de l'antimoine et du soufre, on obtient un sulfure artificiel en mêlant exactement 10 parties d'antimoniate antimonique avec 8 parties de soufre, ou 10 parties d'oxyde antimonique avec 7 parties de soufre, et en chauffant le mélange d'abord doucement dans un vase distillatoire, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux, et ensuite plus fortement, jusqu'à la fusion.

Le sulfure d'antimoine préparé par la voie sèche est d'un gris

d'acier, d'un éclat métallique, et à cassure cristalline; le sulfure naturel existe souvent cristallisé en prismes réguliers longs, d'un éclat métallique, dont la forme fondamentale est un rhomboèdre. Ils ont de doubles axes, et pour poids spécifique 4,6. Le sulfure antimonique fond au-dessous de la chaleur rouge. Le sulfure naturel est d'ordinaire plus fusible que celui qui est pur, parce que sa fusibilité est augmentée par le sulfantimonite plombique qui s'y trouve. Fortement calciné dans un courant de gaz nitrogène ou de gaz acide carbonique, il peut être distillé, ce qui ne s'effectue cependant que difficilement. Il est réduit par un courant de gaz hydrogène, ce qui s'opère surtout facilement, s'il est combiné avec d'autres sulfures métalliques. Trituré dans un mortier, il forme une poudre qui s'agglomère facilement et prend un éclat métallique; mais lorsqu'il est broyé avec de l'eau, il fournit une poudre d'un rouge brun, qui prend une teinte d'autant plus claire qu'elle est plus divisée. La poudre de l'antimoine cru reste noire, ce qui dépend des sulfures métalliques étrangers qui y sont contenus. Le sulfure antimonique se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, avec dégagement de gaz sulfureux. L'acide sulfurique concentré le change, par l'ébullition, en sulfate antimonique, avec dégagement de gaz sulfureux. L'acide nitrique l'oxyde; l'oxyde ainsi formé reste non dissous, et mêlé de soufre séparé. Nous indiquerons plus bas la manière dont il se comporte avec les alcalis.

Lorsqu'on dissout l'oxyde antimonique dans de l'acide tartrique ou dans du bitartrate potassique, ou lorsqu'on traite le chlorure antimonique par une quantité d'acide chlorhydrique telle qu'on peut l'étendre avec un peu d'eau sans le précipiter, et qu'on fait arriver du sulfure hydrique jusqu'à saturation dans la liqueur, on obtient un sulfure antimonique, qui se précipite avec une belle couleur rouge, et qui conserve cette couleur même après le lavage et la dessiccation. Chauffé ensuite dans un vase distillatoire, il donne de l'eau et devient d'un gris noir; mais on n'a pas encore démontré par des expériences concluantes si cette eau y est chimiquement combinée.

Le sulfure antimonique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Antimoine.	72,77	2
Soufre.	27,23	3

Poids atomique, = 2216,398 ; formule, SbS^3 ou Sb^3 . Considéré comme sulfide antimonique, sa capacité de saturation est = 9,76, ou $\frac{1}{3}$ de son oxygène. Il y a dans le règne minéral une multitude de sulfosels neutres et basiques dans lesquels les sulfures de plomb, d'argent, de cuivre et de fer constituent les bases les plus ordinaires. Le sulfate antimonieux a la même propriété que l'acide antimonieux, en ce que ses combinaisons avec les sulfobases alcalines peuvent, il est vrai, exister à l'état anhydre; mais elles sont décomposées par l'eau, de telle façon que le sulfure alcalin se dissout avec une petite quantité de sulfide antimonieux, pendant que la plus forte proportion de ce dernier se sépare sous forme d'une masse floconneuse d'un rouge brun. Il imite encore l'acide antimonieux en ce sens que, le sulfantimonite alcalin étant bouilli avec de l'eau, il se dissout bien plus de sulfide avec la sulfobase, tandis que l'excédant se sépare ensuite de nouveau sous forme de flocons d'un rouge brun par le refroidissement. Il faut un grand excès de sulfure ou d'hydrate alcalin pour retenir le sulfide en dissolution à mesure que la liqueur se refroidit. Si l'on fait bouillir le sulfide antimonieux avec du sulphydrate potassique, le sulfide hydrique s'en dégage à l'état de gaz; mais, par le refroidissement, il se précipite de nouveau une grande partie du sulfide en flocons bruns. Le sulfide précipité dans tous ces cas retient toujours une petite quantité de sulfobase en combinaison, que l'on ne peut pas parfaitement enlever par le lavage à l'eau.

Le sulfide antimonieux peut être fondu en toute proportion avec les sulfantimonites. En mêlant, par exemple, du carbonate sodique avec plusieurs fois son poids de sulfide antimonieux, et en chauffant le mélange jusqu'à la fusion, il se produit, avec dégagement d'acide carbonique, un mélange de sulfantimonite et d'antimonite sodiques, qui fond avec un excès de sulfide antimonieux, et on obtient une masse d'un gris d'acier d'un éclat métallique, ayant tout à fait l'aspect du sulfure antimonique. En réduisant cette masse en poudre et en la traitant par l'eau, on remarque que celle-ci n'en enlève rien, si l'excès de sulfide antimonieux est assez considérable.

Il existe une très-grande différence entre le sulfure antimonique obtenu en précipitant par le sulfide hydrique une dissolution d'antimonite, et entre le précipité qui se dépose par le refroidissement d'une dissolution de sulfantimonite alcalin préparé à la

température de l'ébullition ; cependant l'un et l'autre représente le même degré de sulfuration. Le premier se précipite dans un véhicule acide, et le dernier dans un véhicule alcalin.

Lorsqu'on verse sur le premier une solution étendue d'un sulfure alcalin, et qu'on l'agite avec la liqueur, on voit qu'il prend aussitôt la couleur et l'aspect du dernier ; mais il ne s'altère plus ensuite si, après la décantation du liquide, on le traite par un acide étendu. Ces différences sont-elles dues à des modifications isomériques, dont l'une serait produite par l'action des oxydes basiques, tandis que l'autre appartiendrait primitivement au sulfure antimonique ? En un mot, le sulfure antimonique (sulfobase) et le sulfide antimonieux (sulfure métallique électronégatif) sont-ils deux modifications isomériques différentes ? Cette question, si importante sous le point de vue théorique, ne saurait être résolue d'une manière certaine, parce que le sulfide antimonieux renferme toujours une petite quantité de sulfobase dont on ne saurait le dépouiller par le lavage, et qui est probablement, comme on le suppose, la cause des différences signalées.

Lorsqu'on mêle très-exactement du sulfure antimonique avec le même poids atomique potassique ou sodique, et qu'on fait fondre le mélange à une chaleur très-moderée, 1 équivalent d'antimoine s'oxyde aux dépens de 3 atomes de potasse pour former de l'acide antimonieux, qui se combine avec 1 atome de potasse pour produire 1 atome d'antimonite potassique. Les 3 atomes de potassium qui ont cédé leur oxygène s'unissent au soufre de l'antimoine, et donnent naissance à 3 atomes de sulfure potassique, qui se groupent avec 3 atomes de sulfide antimonieux, de manière que le tout forme un mélange, ou peut-être une combinaison, de $=\ddot{K}\ddot{S}b + 3\ddot{K}\ddot{S}b$. Ceci s'accorde parfaitement avec ce qui se passe pendant la fusion d'autres sulfures métalliques électronégatifs avec un carbonate alcalin. Si, pendant cette opération, la température s'élève trop, il se sépare de l'antimoine métallique, parce qu'il se forme de l'antimoniote potassique, et peut-être aussi du sulfantimoniote potassique, quoique toujours en quantité insignifiante. Quand on pulvérise ce sel fondu et qu'on le fait bouillir avec de l'eau, il s'en dissout une grande quantité, et on obtient une liqueur incolore qui, filtrée, bouillante, laisse, par le refroidissement, déposer la plus grande partie de ce qui était dissous. Le dépôt ressemble d'abord parfaitement au précipité de sulfide anti-

monieux qui vient d'être mentionné; mais ce n'est pas là le seul produit dont il se compose. L'eau bouillante dissout de l'antimonite aussi bien que du sulfantimonite, et des deux, de même que de chaque sel pris isolément, il se précipite une grande partie de l'élément électronégatif. Le corps précipité est donc un mélange d'acide antimonieux et de sulfide antimonieux. Ils ne sont pas combinés entre eux, ce qui tient probablement à leur propriété de renfermer une petite quantité de base, qui enraye leur affinité réciproque. En lavant et desséchant la matière précipitée, et en l'examinant sous le microscope composé, on voit que c'est un mélange mécanique de petits cristaux incolores d'acide antimonieux et de flocons d'un rouge brun de sulfide antimonieux.

Ce mélange est un médicament très-usité, qui a reçu le nom de *kermès minéral*, à cause de la couleur caractéristique du sulfide antimonieux, et qui ressemble aux grains de kermès.

On le prépare en pharmacie par plusieurs méthodes, dont nous noterons les suivantes :

1° *Par la voie sèche.* On mêle 5 parties de poudre d'antimoine cru avec 3 parties de carbonate sodique anhydre, et on fait fondre le mélange à une douce chaleur dans un creuset couvert. La masse fondue est versée hors du creuset, et, après le refroidissement, elle est réduite en poudre, et bouillie avec 80 fois son poids d'eau. Après avoir continué l'ébullition pendant un court espace de temps, on filtre chaud et on laisse la liqueur refroidir. Le kermès qui s'est déposé est jeté sur un filtre, le liquide filtré est versé sur le résidu resté non dissous pendant la première ébullition; on fait de nouveau bouillir, on filtre chaud, et on laisse refroidir la liqueur: il se dépose une nouvelle quantité de kermès. Cette opération est répétée encore deux fois. Le kermès ainsi formé est lavé à l'eau pure, puis desséché à une douce chaleur et conservé dans un vase fermé. Il éprouve à la longue une altération: il blanchit; l'antimoine qui s'y trouve s'oxyde avec séparation de soufre, de manière qu'étant dissous par l'acide chlorhydrique bouillant, il laisse ce soufre en résidu. En raison de l'emploi de l'antimoine cru arsénifère, le kermès ainsi préparé contient de l'arsenic.

Après la quatrième ébullition il reste une masse, de laquelle on retire, par une nouvelle ébullition, peu ou point de kermès. Ce résidu renferme les sulfures métalliques qui étaient contenus dans l'antimoine cru, ainsi qu'une combinaison chimique de l'acide an-

timonieux avec du sulfide antimonieux (oxysulfure), qui s'était formée pendant l'ébullition, et dont la quantité augmente par chaque ébullition, sans que la liqueur exerce à cet égard aucune influence dissolvante.

La liqueur où le kermès s'est déposé renferme du sulfure sodique tenant en dissolution du sulfide antimonieux, et peut être aussi un peu d'acide antimonieux. Si l'on y verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il se précipite d'abord du sulfure antimonique modifié, comme celui que le sulfide hydrique précipite dans les antimonites. Il est d'un beau rouge; mais, agité avec la liqueur, il prend l'aspect de kermès du sulfide antimonieux. De cette façon, on peut séparer encore beaucoup de sulfide antimonieux; mais ce n'est plus là du kermès, c'est-à-dire qu'il n'est plus mêlé d'acide antimonieux. A la fin il se précipite, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, une nouvelle quantité de sulfure antimonique rouge, qui, faute de sulfure alcalin, n'a pu se transformer en la modification brune. D'ordinaire, la solution des sulfures métalliques électronégatifs dans les alcalis est précipitée par les acides sans qu'il se dégage de sulfide hydrique, parce que celui-ci réduit à l'état de sulfure l'acide métallique dissous. Mais ici l'acide antimonieux a déjà été préalablement précipité; pendant la décomposition du sulfure sodique, le sulfide hydrique ne rencontre donc pas d'acide métallique qu'il puisse décomposer, et il se dégage par conséquent librement.

2° *Par la voie humide* on obtient le kermès en faisant bouillir de l'antimoine cru, divisé par suspension, avec une solution de carbonate sodique. *Cluzel* prescrit, comme une très-bonne méthode de préparation, de faire bouillir pendant trois quarts d'heure 1 partie d'antimoine cru divisé par suspension, 22 $\frac{1}{2}$ parties de carbonate sodique anhydre et 250 parties d'eau, et de filtrer la liqueur bouillante. La liqueur, filtrée après le refroidissement, peut être bouillie avec de nouvelles portions d'antimoine cru. Le carbonate alcalin se décompose ici comme par la fusion, quoique plus lentement. Probablement on obtient ainsi un produit plus homogène, de sorte que l'acide antimonieux et le sulfide antimonieux y sont dans des proportions moins variables, ce qui n'arrive pas toujours dans l'opération par la voie sèche. Suivant *Liebig*, le kermès de bonne qualité doit contenir de 26 à 28 pour cent d'acide antimonieux. On détermine la quantité de cet acide en fai-

sant bouillir le kermès avec du bitartrate potassique : l'acide antimonieux se dissout en laissant le sulfide antimonieux.

Si, au lieu de carbonate sodique, on emploie une solution d'hydrate potassique, et qu'on la fasse bouillir jusqu'à refus avec le sulfure antimonique, on obtient, par le refroidissement de la liqueur filtrée bouillante, non pas du kermès minéral, mais un simple précipité de sulfide antimonieux; car, dans cette expérience, l'antimoine s'oxyde et passe à l'état d'acide antimonique, qui reste en dissolution sous forme d'antimoniate potassique. *H. Rose* a soumis à l'analyse ce précipité de sulfide antimonieux, et l'a trouvé composé de 69 pour cent d'antimoine, 2,25 pour cent de potasse et 28,41 pour cent de soufre, ce qui correspond à une combinaison de 4 atomes de sulfide antimonieux avec 1 atome de sulfantimoniate potassique. La formation de ce dernier s'effectue, pendant l'ébullition, aux dépens de l'air : le potassium s'oxyde, et le soufre s'unit au sulfide antimonieux dissous.

La préparation du kermès fut découverte et décrite déjà par *Lemery*; elle resta ensuite dans l'oubli jusqu'à l'époque où *la Ligerie*, chirurgien français, commença à employer le kermès avec succès comme médicament. Il en tint d'abord la préparation secrète, et ne la publia qu'après s'être fait donner une récompense par le gouvernement français. Les opinions ont été bien partagées sur la nature chimique de ce composé. On le considéra longtemps comme étant probablement un sulfhydrate antimonique. Je fis voir, en 1826, que le brun de kermès n'était autre chose que du sulfure antimonique, qui se précipite par le refroidissement du véhicule alcalin, et contient un peu de sulfure alcalin. *Gay-Lussac* essaya, en 1829, de démontrer que c'est un véritable oxysulfure, un composé d'oxyde et de sulfure, opinion que *Liebig* chercha à confirmer par de nouveaux faits; enfin *H. Rose* montra, en 1839, que le produit pharmaceutique est un mélange de sulfide antimonieux d'un brun de kermès et d'acide antimonieux, qui se précipitent simultanément sous forme de cristaux incolores, microscopiques.

Oxysulfure antimonique. L'oxyde et le sulfure antimoniques peuvent être fondus ensemble en toutes proportions; ils constituent ensuite, après le refroidissement, une masse vitreuse d'une coloration inégale. Si c'est l'oxyde qui prédomine, le verre est transparent et d'un beau rouge. Plus il y a de sulfure, plus la cou-

leur est foncée. Ce composé était jadis employé en pharmacie sous le nom de *verre d'antimoine* (*vitrum antimonii*). On faisait partiellement griller et fondre ensuite l'antimoine cru ; c'était donc un vrai tour de force que d'obtenir par là deux fois le même produit. Tantôt il était transparent et d'un rouge clair, tantôt il était d'un brun foncé et plus ou moins opaque. *Proust* rectifia ensuite la méthode de préparation en prescrivant de mêler très-exactement 24 parties d'oxyde antimonique pur avec 1 partie de soufre, et de chauffer le mélange jusqu'à la fusion dans un creuset couvert; la masse fondue est ensuite coulée. Elle devient de plus en plus limpide et d'un beau rouge hyacinthe. Le verre d'antimoine n'est pas une combinaison chimique, mais un mélange fondu d'un composé, soit avec l'oxyde, soit avec le sulfure en excès. Dans le premier cas il est rouge, dans le dernier brun ou noir ; mais il a toujours une cassure vitreuse.

Le composé chimique qui s'y trouve contenu, l'oxysulfure antimonique, se rencontre cristallisé dans le règne minéral, et porte, en minéralogie, le nom de *spiesglanz rouge*. Sa forme fondamentale est un prisme rhombe oblique biaxuel ; sa couleur est d'un rouge brun, et son poids spécifique = 4,5. L'acide chlorhydrique et l'acide tartrique en extrayent, par voie de dissolution, l'oxyde antimonique, et laissent le sulfure antimonique. Il a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Sulfure antimonique.	66,69 2
Oxyde antimonique.	33,31 1

Poids atomique, = 5742,204 ; formule, = $\ddot{\text{S}}\text{b} + 2\ddot{\text{S}}\text{b}$ ou $\ddot{\text{S}}\text{b}\ddot{\text{S}}\text{b}^2$.

Ce composé s'obtient artificiellement, pour les usages officinaux, de la manière suivante : On mêle très-intimement parties égales d'antimoine cru et de nitre, et on jette le mélange, successivement par petites portions, dans un creuset dont le fond est chauffé au rouge. Les parties projetées brûlent aussitôt avec une légère détonation, et après que tout y a été introduit, on chauffe la masse plus fortement, de manière à la faire fondre. La masse refroidie consiste en deux couches : la supérieure, facile à détacher, est couleur de foie, et constitue une matière fondue saline, formée de sulfate potassique, de sulfure de potassium, de sulfide antimonique, de sulfide antimonieux et d'antimoniate potassique. On l'emploie à différents usages pharmaceutiques, et on l'appelle *foie*

d'antimoine (*hepar antimonii*). La couche inférieure est noire, et un peu plus vitreuse. On la réduit en poudre et on la lave à l'eau bouillante, qui se charge de tout ce que la masse saline pourrait y avoir laissé; il reste un oxysulfure d'un brun jaunâtre, pulvérulent, que l'on nomme en pharmacie *safran d'antimoine lavé* (*crocus antimonii elotus*), pour le distinguer de celui qui n'est pas traité par l'eau, et qu'on emploie sous le nom de *safran d'antimoine non lavé* (*crocus antimonii non elotus*). Ce produit pharmaceutique est souillé de tous les sulfures métalliques étrangers que renferme l'antimoine cru.

L'oxysulfure s'obtient dans plusieurs opérations chimiques. J'ai déjà dit qu'il se produit par la voie sèche pendant la préparation du kermès. Lorsqu'on dissout du chlorure antimonique dans de l'acide chlorhydrique, qu'on étend cette solution d'eau tiède jusqu'à ce qu'elle commence à donner un précipité constant, et qu'on y fait arriver ensuite du gaz sulfure hydrique, de manière qu'il se forme un peu de sulfure antimonique, ou lorsqu'on y projette un précipité récent de sulfure antimonieux brun de kermès, et qu'on agite bien, on voit que celui-ci se combine avec l'oxyde et prend une belle couleur jaune.

Le même composé s'obtient en plaçant un fragment solide d'hydrate potassique sur un morceau de sulfure antimonique fondu pur, et humectant le premier de quelques gouttes d'eau. La masse s'échauffe au bout de quelques instants, et le sulfure antimonique devient, dans toute sa masse, d'un beau jaune. Si on le lave ensuite d'abord à l'eau, puis avec un peu d'acide chlorhydrique froid, qui ne soit pas assez concentré pour dégager du sulfure hydrique, on verra que l'eau enlève de l'alcali libre, tandis que l'acide enlève de l'antimoniate potassique. Ensuite on le purifie de l'acide chlorhydrique par le lavage à l'eau, et on l'obtient pur en résidu. Soumis à la chaleur, il fond en un verre jaune. On n'a pas encore examiné si le composé jaune contient l'oxyde et le sulfure dans les mêmes proportions que le composé brun. Il est complètement dissous, et avec dégagement du sulfure hydrique, par l'acide chlorhydrique bouillant.

2. *Sulfure antimonique*. On ne l'obtient pas libre par la voie humide; car, à l'état isolé, il est si peu stable, que, très-peu au-dessus de son point d'ébullition ordinaire, le soufre s'en sépare par la distillation, et laisse un résidu de sulfure antimonique. Mais

on le prépare par la voie humide, soit en dissolvant de l'acide antimonique par l'ébullition avec du bitartrate potassique, et précipitant ensuite cette dissolution par le sulfide hydrique; soit en mêlant l'hydrate antimonique encore humide avec de l'eau, et faisant arriver dans le mélange du sulfide hydrique jusqu'à saturation complète; soit en versant goutte à goutte, et agitant continuellement, une solution de sulfantimoniate potassique ou sodique dans un tel excès d'acide chlorhydrique, que l'acide n'est pas par là complètement saturé. On l'obtient en outre en saturant une solution aqueuse d'antimoniate potassique par le sulfide hydrique : il se précipite une partie du sulfide antimonique formé; puis on introduit dans de l'acide chlorhydrique, goutte à goutte, et avec la précaution indiquée, la dissolution ainsi que le précipité qui s'y était formé, et on la laisse digérer quelque temps avec l'acide chlorhydrique en excès.

Le sulfide antimonique, préparé d'une manière ou d'une autre, est lavé sur le filtre, d'abord avec de l'eau acidulée, puis avec de l'eau pure, jusqu'à ce que celle-ci ne rougisse plus le papier de tournesol; on presse ensuite la masse, et on la dessèche à une chaleur douce, ou au-dessus de l'acide sulfurique.

Le sulfide antimonique est d'un jaune rouge, nullement cristallin; il fond facilement, mais en perdant du soufre qui se vaporise. Il ne se dissout pas dans les acides qui n'exercent pas d'action oxydante sur l'antimoine. Il se dissout, au contraire, facilement dans les sulfures et les hydrates alcalins; par l'ébullition, il chasse l'acide carbonique du carbonate alcalin, et le sulfide hydrique du sulphydrate alcalin. Traité à chaud par des liquides propres à dissoudre du soufre, par exemple l'alcool, l'éther, le sulfide carbonique, l'essence de térébenthine, il se décompose en ce qu'il abandonne du soufre; c'est ce qui a porté plusieurs chimistes à le regarder comme un simple mélange de soufre avec le sulfide antimonieux.

Le sulfide antimonique est employé comme médicament, et porte, en pharmacie, le nom de *soufre doré d'antimoine* (*sulphur auratum antimonii*). Pour les usages officinaux, on le prépare, d'après le précepte de *Mitscherlich*, de la manière suivante : On mélange intimement 18 parties de sulfure antimonique (8 atomes), 12 parties de carbonate sodique sec (18 atomes), 13 parties de chaux caustique (36 atomes) et $3\frac{1}{2}$ parties de soufre (16 atomes),

et on chauffe le mélange jusqu'à la fusion dans un creuset. On ajoute la chaux, dans le but d'enlever l'acide carbonique du carbonate sodique, ce qui facilite beaucoup l'opération. Par la fusion de ces matières, il se forme du sulfantimoniate sodique; mais, comme le sulfosel neutre est décomposé par l'eau, de manière qu'il se sépare les deux tiers du sulfide, les proportions sont tellement choisies que le sel contienne, pour 1 atome de sulfide, 3 atomes de sulfure sodique; c'est pourquoi le sulfosel se dissout dans l'eau bouillante sans se décomposer, et cette dissolution filtrée est précipitée par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique étendu, exempt de plomb; on lave ensuite le sulfide et on le dessèche.

Le sulfide antimonique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Antimoine.	61,59	2
Soufre.	38,41	5

Poids atomique, = 2618,728; formule, = SbS^3 ou $\overset{3}{S}b$. Sa capacité de saturation est = 7,68, ou $\frac{1}{5}$ de son soufre. Mais les sels neutres n'existent qu'à l'état anhydre. Les sulfobases non solubles sont décomposées par l'eau, de manière que, dans le sel soluble qui prend naissance, il se trouve 1 atome de sulfide combiné aux 3 atomes de sulfobase.

On a cru qu'il existait entre le sulfide antimonieux et le sulfide antimonique une combinaison correspondant, par sa composition, à l'antimoniate antimonique; et cette prétendue combinaison avait reçu le nom de *sulfide antimonieux*. Mais *H. Rose*, qui a essayé de préparer cette combinaison, a trouvé un autre résultat par l'analyse du sulfure qu'il avait obtenu. Lorsqu'on dissout de l'antimoniate antimonique dans l'acide tartrique, et qu'on fait arriver du gaz sulfide hydrique dans la dissolution, il se précipite d'abord du sulfure, puis du sulfide antimonique. En traitant l'antimoniate antimonique solide en poudre par l'eau et le décomposant par le sulfide hydrique, on obtient sans doute les proportions auxquelles on vise, mais on ne sait pas si c'est une combinaison ou un simple mélange.

Phosphure d'antimoine. Il est blanc, doué de l'éclat métallique, et à cassure lamelleuse. Il entre aisément en fusion, et brûle à l'air avec une flamme verdâtre et une fumée blanche. On n'a pas encore examiné si son phosphore s'oxyde dans l'eau avec dégagement de gaz hydrogène antimonié.

Jusqu'à présent on ne connaît aucune combinaison de l'antimoine avec le *carbone*.

Les combinaisons de l'antimoine avec les corps *halogènes* seront décrites à l'article des sels de ce métal.

Combinaisons de l'antimoine avec les métaux.—On obtient le *séléniure antimonique* en faisant fondre l'antimoine avec le sélénium; la masse s'échauffe ordinairement au point de devenir rouge, et le sélénium excédant distille. Le séléniure antimonique ressemble au sulfure, entre en fusion à la chaleur rouge, et donne, par le refroidissement, une masse métallique d'un gris plombé, à cassure cristalline. Chauffé dans des vaisseaux ouverts, une partie du sélénium s'échappe pendant le grillage; mais la masse ne tarde pas à se couvrir d'une scorie vitreuse. On peut préparer cette combinaison par la voie humide, en précipitant une dissolution d'émétique par le gaz séléniure hydrique. Le séléniure antimonique, fondu avec l'oxyde antimonique, donne naissance à des composés qui correspondent au verre d'antimoine et au safran, auxquels ils ressemblent aussi par leurs propriétés physiques. Il est très-vraisemblable que le séléniure antimonique se comporte avec les alcalis absolument comme le sulfure.

L'*arséniure antimonique* forme une masse métallique, grise et cassante, que l'on trouve dans le règne minéral. Ni l'antimoine ni l'arsenic ne détruisent les combinaisons que le soufre forme avec un de ces deux métaux.

Antimoniure potassique. L'antimoine se combine facilement avec le potassium et le sodium; la combinaison a lieu avec dégagement de lumière, à peu près à la température où l'antimoine entre en fusion. Le composé est cassant, ne fond qu'à la chaleur rouge, et se décompose à l'air et dans l'eau, en laissant un résidu d'antimoine. D'après les expériences de *Vauquelin*, il est facile de se procurer cet alliage; ainsi, on l'obtient en faisant un mélange intime de parties égales de surtartrate potassique et de sulfure antimonique pur, ou mieux encore d'antimoine métallique, et chauffant ce mélange dans un creuset couvert pendant une demi-heure jusqu'au rouge blanc complet. Après le refroidissement de la masse, on trouve au fond du creuset un régule qui, plongé dans l'eau, dégage du gaz hydrogène, cède de la potasse à la liqueur, et laisse de l'antimoine. On obtient l'alliage d'antimoine et de sodium en opérant avec du surtartrate sodique et de l'antimoine.

D'après les expériences de *Sérullas*, ces combinaisons peuvent même être produites par le carbonate potassique ou sodique, mêlé avec la poudre de charbon et l'antimoine. Moins on prend d'antimoine, plus elles seront riches en potassium et sodium. *Sérullas* a fait entrer du cuivre et de l'argent dans l'antimoniure de potassium ; la présence de ces métaux ne s'oppose pas à la réduction de l'alcali. En réduisant la masse obtenue en poudre fine, et la plaçant sur du papier, on voit qu'elle s'échauffe et devient bientôt rouge. Le meilleur moyen pour la conserver consiste à la tenir sous l'huile de pétrole ; car le potassium s'oxyde à l'air. Lorsqu'en préparant cet alliage on met un excès de charbon, on obtient une masse pulvérulente, qui prend feu spontanément avec plus de facilité encore que l'alliage pulvérisé. D'après *Sérullas*, on peut se procurer un pyrophore, en mêlant bien de l'émétique avec deux pour cent de charbon, et exposant le mélange, pendant deux heures, dans un creuset luté, à une violente chaleur blanche. On laisse refroidir la masse dans le creuset, et quand on l'en retire, elle prend feu et brûle en lançant des étincelles. Ce pyrophore forme ordinairement une masse compacte. Il arrive souvent qu'en le retirant du creuset il ne brûle pas de suite ; mais il suffit alors de le mettre en contact avec la moindre humidité pour qu'il éclate avec détonation, et que les parcelles lancées de toutes parts deviennent incandescentes. Il faut donc se garder d'y toucher avec les doigts, dont le contact suffit ordinairement pour en déterminer l'explosion, qui pourrait blesser la figure ou les mains. Si, avant d'ouvrir le creuset, on le laisse refroidir pendant cinq à six heures, le pyrophore ne s'enflamme qu'autant qu'on l'humecte ; si l'on fait rapidement tomber le contenu du creuset dans un flacon à large ouverture et bouché à l'émeri, le pyrophore conserve, pendant des années, la propriété de faire explosion dès qu'il entre en contact avec l'eau.

Aucun de ces alliages ne se volatilise à la chaleur du rouge blanc.

L'antimoine est très-employé en médecine, et on a essayé jadis de l'administrer sous d'innombrables formes, dont très-peu se sont conservées. Les préparations d'antimoine, prises à certaines doses, agissent comme des vomitifs violents, qui quelquefois produisent en même temps un effet purgatif ; à doses plus faibles, elles excitent des nausées, facilitent l'expectoration dans les ma-

ladies de poitrine, entretiennent et favorisent la transpiration insensible. Les moines sont les premiers qui en aient fait usage en médecine; souvent même ils en abusaient sur leurs frères, par l'emploi de doses considérables administrées au hasard, et qui produisaient des effets très-funestes; c'est ce qui avait déterminé la faculté de médecine de Paris à proscrire, pendant quelque temps, ces préparations. Le nom du métal est composé du mot grec *ἀντί*, contre, et du mot français *moine*.

Dans les arts, on se sert de l'antimoine pour l'allier à l'étain et au zinc, afin de les rendre plus durs, et pour purifier l'or. Le sulfure d'antimoine convertit les métaux étrangers en sulfures qui sont éliminés, et donne naissance à de l'antimoniure d'or, dont on enlève ensuite l'antimoine par la calcination; son alliage avec le plomb constitue la masse métallique dont on se sert pour la fonderie des caractères d'imprimerie.

5. Chrome.

Le chrome a été découvert, en 1797, par *Vauquelin*, dans un minerai de Sibérie appelé *plomb rouge*, qui est du chromate plombique. Plus tard, on a trouvé ce métal dans plusieurs autres minéraux, mais surtout dans le fer chromé, qui est composé d'oxyde ferreux et d'oxyde chromique, et que l'on rencontre assez abondamment dans plusieurs pays. C'est au moyen de ce dernier minéral qu'on prépare actuellement les combinaisons du chrome pour les arts.

Dans son oxyde, le chrome retient l'oxygène avec une force extraordinaire. Cependant l'oxyde, mêlé de poudre de charbon, peut être réduit à une température très-élevée. On obtient ainsi le chrome, non pas fondu, mais en grumeaux. *Richter* se procura de cette manière des morceaux compacts d'un gris blanc, un peu brillants; ils étaient cassants, et faiblement attirés par l'aimant. Ils avaient pour poids spécifique 5,9, et ne pouvaient être ni oxydés ni dissous par l'eau régale bouillante.

Si l'on met de l'oxyde chromique vert dans un creuset de charbon, et qu'on l'expose au plus violent feu de forge, il s'agglomère, et paraît ensuite recouvert d'un enduit grenu, ayant l'éclat métallique et une couleur grise jaunâtre, qui est du chrome métallique. L'intérieur de la masse est de l'oxyde chromique, qui n'a

subi aucune altération ; quand la chaleur a été assez soutenue et assez intense, l'enveloppe métallique acquiert assez de cohérence pour qu'on puisse la détacher de l'oxyde et séparer ce dernier. Si l'on emploie, pour opérer cette réduction, du bichromate potassique, qu'on a fait détoner avec un peu de sucre avant de l'introduire dans le creuset, on obtient, après l'opération, une masse qui est poreuse à l'extérieur, métallique, d'un blanc argentin, et pouvant être comprimée ; à l'intérieur se trouve une masse dure, d'un vert pâle, formée de potasse et d'oxyde chromique. La croûte poreuse blanche est du chrome métallique, comme celle qu'on obtient dans l'expérience précédente. Elle n'est pas magnétique, ce qui paraît démontrer que le métal obtenu par *Richter* était ferrifère. Elle conduit l'électricité, et se dissout, avec dégagement de gaz hydrogène, dans l'acide fluorhydrique ; ce qui n'arrive point à la masse d'oxyde qui se trouve à l'intérieur. Il n'est ni oxydé ni dissous par l'eau régale, et des fragments en peuvent être longtemps maintenus rougis au dard du chalumeau, sans qu'ils s'oxydent sensiblement.

Ce peu de tendance à l'oxydation, chez un métal qui retient l'oxygène avec plus de force que la plupart des autres métaux, semble impliquer une contradiction dans ses propriétés. Mais nous avons déjà vu la même chose pour le silicium, qui, après avoir été exposé à une forte chaleur rouge, ne s'oxyde ni par la calcination à l'air libre, ni par la fusion avec le nitre ; et pourtant ce même silicium, avant d'avoir été exposé au rouge, s'enflamme à une légère élévation de température, et a tant d'affinité pour l'oxygène, qu'il décompose le carbonate potassique avec production de chaleur et de lumière. Ce rapprochement nous porte à croire que le chrome, à l'exemple du silicium, a deux modifications allotropiques, et que nous ne réussissons que par la voie indiquée à l'obtenir dans cet état, pour ainsi dire indifférent, qui correspond à $\text{Si}\beta$.

On peut se convaincre facilement de l'exactitude de cette manière de voir en réduisant, à l'aide du potassium, le chlorure chromique anhydre sublimé, par le même procédé qui est mis en usage pour la préparation des radicaux des terres proprement dites. Le potassium s'unit, par la chaleur, au chlore, avec production de chaleur et de lumière, et il se sépare du chrome potassifère, qui, traité par l'eau, dégage du gaz hydrogène et laisse une pou-

dre grise foncée de chrome réduit ; on la lave, et on la dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique. Dans cet état pulvérulent, le chrome prend, sous le brunissoir, un brillant métallique d'un gris clair ; il s'enflamme à une légère élévation de température, qui cependant dépasse celle à laquelle du papier commence à se carbonner, et brûle avec un vif éclat, en donnant un résidu d'oxyde chromique d'un vert clair. Il est dissous par l'acide chlorhydrique avec dégagement de gaz hydrogène, et produit ainsi une dissolution de chlorure chromique vert. Une petite goutte d'acide nitrique concentré, mêlée de ce chrome pulvérulent et chauffée légèrement, donne lieu à l'oxydation de ce dernier : il se produit un phénomène lumineux d'un éclat extraordinaire, et il reste de l'oxyde vert.

Le chrome métallique a donc deux modifications allotropiques, dont l'une, que je désigne par $Cr\alpha$, manifeste vivement, à une température peu élevée, son affinité pour les autres corps, tandis que l'autre, que je représente par $Cr\beta$, se trouve dans un état en apparence indifférent, qui n'entre en action chimique qu'à une température très-élevée et sous l'influence de réactifs puissants. Nous rencontrerons ces différentes conditions du chrome dans plusieurs de ses combinaisons, ainsi que dans d'autres métaux.

Le poids atomique du chrome est de 52,00 ; il a pour symbole Cr. L'atome double, $=Cr$, pèse 104,00.

Combinaisons du chrome avec l'oxygène.

Oxydes de chrome. Jusqu'à présent nous ne connaissons d'une manière certaine que deux degrés d'oxydation du chrome, bien qu'il y ait lieu de croire que ce métal a encore d'autres oxydes, et peut-être la même série que le fer et le manganèse ; seulement on n'a pas réussi à trouver les méthodes convenables pour découvrir les autres degrés d'oxydation. Les oxydes de chrome bien connus sont l'oxyde jouant le rôle de base, et l'acide chromique.

1. *Oxyde chromique.* Cet oxyde s'obtient de diverses manières :

1° On dissout du bichromate potassique (sel que fournit le commerce) dans l'eau, et on y verse goutte à goutte une solution de carbonate potassique, jusqu'à ce que l'acide libre y soit exactement saturé. Puis la liqueur est mêlée d'une solution de nitrate mercurieux, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le précipité ainsi produit est jaune orangé, et consiste en chromate mer-

cureux. On le porte sur un filtre, on le lave, on le dessèche, et on le calcine dans un creuset de platine. On élimine par là le mercure, tout l'oxygène de l'oxyde mercurieux, et une partie de celui de l'acide, de manière qu'il reste de l'oxyde chromique sous forme d'une poudre d'un beau vert.

2° On mêle 3 parties de chromate potassique neutre avec 2 parties de sel ammoniac; on y ajoute un peu d'eau pour dissoudre les sels, et on évapore la dissolution jusqu'à siccité dans un creuset de platine. Les sels échangent leurs principes constitutifs, et on obtient du chromate ammonique et du chlorure de potassium. La masse desséchée est ensuite calcinée dans un creuset couvert: l'acide chromique est réduit à l'état d'oxyde par l'ammoniaque. La matière calcinée est un mélange d'oxyde chromique et de chlorure de potassium; ce dernier est enlevé par l'eau. L'expérience réussit aussi, lors même qu'on ne dissout pas préalablement les sels; mais alors il peut se volatiliser du sel ammoniac, de manière qu'on obtienne une dissolution de chlorure de potassium, colorée en jaune par du chromate potassique.

3° On chauffe du chlorure chromique jusqu'au rouge dans un creuset ouvert, tant qu'il se dégage du gaz chlore. Le chlorure se boursoufle en perdant son eau de constitution, et se convertit par là en une masse poreuse, friable, qui absorbe l'oxygène de l'air, pendant qu'il se dégage du chlore libre. Il y a une légère perte par la formation du biaci-chloride chromique, qui se sublime. L'oxyde qui reste est d'un beau vert.

4° On peut obtenir l'oxyde cristallisé d'après la méthode indiquée par *Wöhler*: On verse dans une cornue à long col du biaci-chloride chromique, liquide volatil qui sera décrit parmi les sels de *chrôme*. Le col de la cornue est introduit dans un tube de porcelaine, ou entouré d'un tuyau de fer-blanc; cette partie est chauffée jusqu'au rouge. Dès qu'elle est devenue incandescente, on porte le liquide contenu dans la cornue à une faible ébullition, afin que les vapeurs qui se développent ne traversent que lentement le col de la cornue ainsi chauffé; car autrement une partie de ces vapeurs échapperait à la décomposition. Ordinairement la cornue n'a pas besoin d'être chauffée à part, parce que la chaleur transmise du col incandescent, par voie de rayonnement, suffit pour changer le biaci-chloride en gaz avec une promptitude convenable. Le biaci-chloride se compose de 2

atomes d'acide chromique et de 1 atome de perchloride de chrome. A l'aide de la température élevée que le gaz subit dans le col incandescent de la cornue, le chrome du perchloride chromique s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'acide chromique : l'excès d'oxygène se dégage avec le gaz chlore. Après que tout le biacchloride s'est volatilisé, l'opération est terminée. On retire le col de la cornue de son enveloppe, on le fait sauter, et on le divise, au moyen d'un charbon à explosion, en deux moitiés, dans le sens de la longueur. L'intérieur est tapissé d'une couche noire, composée de cristaux dont les pointes sont saillantes, et entre lesquelles se voient çà et là des cristaux nettement formés. Ces derniers sont d'autant plus nombreux que l'opération a été plus lente. Les cristaux ont la forme de l'alumine et de l'oxyde ferrique, avec lesquels l'oxyde chromique est isomorphe ; mais ils sont souvent hémotropiques (cristaux jumeaux). Leur couleur est noire, ou plutôt d'un vert si foncé qu'il paraît noir. Ils ont un éclat métallique, sont aussi durs que l'alumine cristallisée (corindon), et coupent le verre comme le diamant. Leur poudre est verte, et leur poids spécifique = 5,21.

L'oxyde chromique calciné est insoluble dans les acides, et se trouve dans le même état indifférent que Cr_3 , de manière à laisser soupçonner que le radical y est effectivement à l'état $Cr\beta$.

On parvient facilement à faire sortir l'oxyde de cet état, en le fondant au rouge, avec du nitre ou avec de l'alcali caustique, au contact de l'air : il s'oxyde en donnant naissance à de l'acide chromique, qui s'unit à la potasse caustique, et se dissout, à l'état de chromate potassique, dans l'eau.

En réduisant l'acide chromique de ce dernier sel par la voie humide, on obtient l'oxyde chromique dans un état non indifférent : il est susceptible de se combiner avec les acides.

1° Lorsqu'on mêle un chromate avec une quantité suffisante d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique, qu'on traite le mélange par un peu d'alcool et qu'on le chauffe, on observe que les éléments de celui-ci s'oxydent aux dépens de l'acide chromique, qui se réduit à l'état d'oxyde ; et ce dernier reste dissous dans l'acide ajouté, avec une coloration verte. En traitant ensuite cette dissolution par un alcali caustique, le mieux par l'ammoniaque, on le précipite sous forme d'une masse volumineuse, d'un gris vert ; c'est de l'hydrate d'oxyde chromique, dont une partie reste

en dissolution dans l'alcali, surtout si la précipitation a été faite par un hydrate potassique ou sodique; mais la partie dissoute se précipite par l'ébullition de la liqueur.

2° Lorsqu'on porte à l'ébullition une dissolution de chromate alcalin, et qu'on y ajoute en même temps, goutte à goutte, une dissolution de polysulfure potassique (foie de soufre), le soufre s'oxyde aux dépens de l'acide chromique, et il se précipite de l'hydrate d'oxyde chromique. On continue à ajouter de cette solution jusqu'à ce que tout l'acide chromique soit décomposé. Dans la préparation de l'oxyde chromique pour les arts, on fait bouillir avec des fleurs de soufre la solution du chromate potassique, tel qu'il a été obtenu par la calcination du minerai de fer chromé avec du nitre. La solution contient de l'alcali libre, qui dissout du soufre : l'acide chromique se décompose, et il se précipite de l'hydrate d'oxyde chromique.

L'hydrate d'oxyde chromique se dissout dans les acides et donne des sels verts. Chauffé sans atteindre la chaleur rouge, il perd de l'eau et laisse l'oxyde vert foncé. Il se dissout alors bien plus difficilement dans les acides; cependant il s'y dissout, pourvu que l'acide ne soit pas trop étendu et qu'on emploie en même temps la chaleur; mais la dissolution ne se fait que lentement.

3° Lorsqu'on mêle le bichromate potassique avec de l'acide sulfurique et de l'alcool (ainsi que nous le décrirons avec plus de détail à l'occasion de l'alun de chrome, parmi les sels d'oxyde chromique), l'acide chromique se décompose en même temps que le mélange s'échauffe spontanément. La dissolution ne devient pas verte, mais rouge; et, par le refroidissement, elle laisse déposer un sel rouge ou violet cristallisé en octaèdres réguliers, connu sous le nom d'alun de chrome; c'est un sel double de sulfate potassique et de sulfate chromique. En redissolvant ce sel dans de l'eau froide et y ajoutant un léger excès de potasse caustique, on précipite un hydrate bleu violet d'oxyde chromique, qui est dissous par les acides avec une coloration rouge ou violette, pour former des sels rouges ou violets. En précipitant la liqueur par de l'ammoniaque caustique ajoutée en excès, on obtient un sel basique violet ou bleuâtre, qui se redissout dans un excès d'ammoniaque caustique avec une belle coloration rouge. Ces modes d'action différent entièrement de ceux qu'offre l'hydrate d'un gris vert. Ces deux hydrates, inégalement colorés, appartiennent donc à des

modifications isomériques différentes de l'oxyde chromique. Si l'on chauffe la solution d'un sel appartenant à la modification rouge, par exemple une solution d'alun de chrome, environ jusqu'à $+80^{\circ}$, la couleur rouge passe tout à coup au vert, et l'alcali en précipite l'hydrate d'un gris vert, qui forme, avec les acides, des sels verts. Par cette légère élévation de température, l'oxyde de chrome passe ainsi, dans la combinaison où il se trouve engagé, d'une modification à l'autre. La solution devenue verte étant concentrée par l'évaporation, et abandonnée au repos sans intercepter tout à fait le contact de l'air, se colore insensiblement en bleu, et devient enfin rouge. L'alun de chrome rouge se dépose de nouveau, et on peut en précipiter encore de l'hydrate bleu. La modification verte est donc insensiblement revenue à la modification rouge. Je reviendrai sur ce sujet à l'article *Sels d'oxyde chromique*.

Ces deux hydrates partagent la propriété de perdre leur eau à une certaine température, et de devenir d'un vert foncé; si l'oxyde qui reste est chauffé plus fortement jusqu'au rouge commençant, il est traversé par un phénomène lumineux très-vif, comme s'il éprouvait une combustion; il est alors devenu d'un vert plus clair, et a passé à l'état indifférent susmentionné.

Nous avons donc ici au moins trois modifications isomériques différentes. Selon toute apparence, l'hydrate vert et l'hydrate bleu appartiennent à l'état allotropique du chrome représenté par $Cr\alpha$, et ceux-ci diffèrent à leur tour entre eux par un groupement relatif des atomes; il y a donc ici deux causes d'isomérisation: 1^o l'état allotropique différent du radical, qui fait distinguer l'oxyde indifférent des oxydes non indifférents; 2^o le même état allotropique du radical dans ces oxydes (si toutefois le radical n'a pas trois états allotropiques particuliers), mais l'inégal groupement des atomes. Nous n'en sommes ici encore qu'à des suppositions non démontrées.

L'oxyde chromique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Chrome.	70,11	2
Oxygène.	29,89	3

Poids atomique, = 1003,61; formule, = CrO^3 ou $\ddot{C}r$. L'hydrate se compose, d'après *Schrötter*, de 59,793 d'oxyde chromique, et de 40,207 d'eau, = $\ddot{C}rH^6$.

Bien que l'oxyde chromique ait une composition analogue à

celle de l'acide antimonieux, il a cependant moins de tendance que celui-ci à s'unir aux bases. Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution de sel d'oxyde de chrome dans une lessive de potasse caustique, on voit que l'oxyde qui se sépare est maintenu en dissolution par la potasse, comme cela arrive pour l'alumine et la glucyne. Mais, en faisant bouillir la dissolution, l'oxyde chromique se précipite, comme la glucyne, pendant que la liqueur devient peu à peu incolore. Par la calcination des chromates avec des bases faibles, l'acide chromique se compose, et laisse un composé d'oxyde chromique avec la base. Avec quelques-unes de ces bases, il se produit de cette manière une espèce de sel double, dans lequel une portion de la base est combinée avec l'oxyde chromique, tandis que l'autre est unie à l'acide chromique; et, dans ce cas, il n'est pas décomposé par la chaleur; tel est, par exemple, le chromate plombique. En mêlant la dissolution d'un sel d'oxyde chromique avec la dissolution d'un sel zincique en excès, en y versant de l'ammoniaque caustique jusqu'à précipitation des oxydes, puis en ajoutant une plus grande quantité encore pour redissoudre l'oxyde zincique, on obtient un résidu insoluble, composé d'oxyde chromique et d'oxyde zincique, auquel l'ammoniaque n'enlève pas l'oxyde zincique. Le minéral qui sert à l'extraction du chrome, le minerai de fer chromé, est formé de 1 atome d'oxyde ferreux et de 1 atome d'oxyde chromique, composition qui démontre que la capacité de saturation de l'oxyde chromique, comme oxyde électro-négatif, est $=9,96$, ou le $\frac{1}{3}$ de l'oxygène qu'il renferme.

2. *Acide chromique.* Il se produit quand on fait rougir l'oxyde chromique avec du nitre, ou seulement avec de la potasse; mais avec cette dernière il ne se forme qu'au contact de l'air. La nature nous offre cet acide tout formé en combinaison avec l'oxyde plombique, plus rarement avec l'oxyde cuivrique. En général, on se sert, pour le préparer, du fer chromé. A cet effet, on mêle une partie de nitre avec deux parties de mine réduite en poudre fine; on introduit le mélange dans un creuset de Hesse ou de fer, et on expose le mélange à une chaleur rouge, forte et soutenue. On lessive la masse calcinée avec de l'eau; la liqueur alcaline, jaune ou rouge, qu'on obtient de cette manière, est saturée par de l'acide nitrique; puis on y verse du chlorure barytique, ou mieux du nitrate plombique, jusqu'à ce que tout l'acide chromique soit préci-

pité. Le chromate barytique ou plombique est lavé avec soin et calciné. On mêle quatre parties de chromate plombique (ou 3 parties $\frac{1}{5}$ de chromate barytique) avec trois parties de spath-fluor pur, exempt de silice, préalablement rougi et réduit en poudre, et cinq parties d'acide sulfurique, que l'on a fait bouillir auparavant, pour le priver de toute l'eau qui peut s'en dégager (1). On introduit le mélange dans un appareil distillatoire en plomb, ou mieux en platine, que l'on chauffe doucement avec une lampe à l'huile. Il se développe un gaz rouge, qui forme à l'air des vapeurs rouges ou jaunes. On conduit ce gaz dans un vase de platine contenant un peu d'eau distillée, avec laquelle il forme une dissolution de couleur rouge orangée foncée. Ce gaz, composé de fluor et de chrome, se convertit, dans l'eau, en acide fluorhydrique et en acide chromique. En évaporant la dissolution dans un vase de platine jusqu'à siccité, l'acide fluorhydrique se dégage, et l'acide chromique reste pur. Pour être parfaitement sûr que ce dernier ne retient point d'acide fluorhydrique en mélange, on peut, en évaporant la liqueur, y ajouter un peu de cristal de roche en poudre; cependant j'ai trouvé cette précaution superflue.

Si, au lieu de faire absorber le gaz rouge par de l'eau, on le fait arriver dans un vase de platine, au fond duquel se trouve un peu d'eau, et dont l'ouverture est recouverte d'un papier humide, le gaz se décompose dans l'air chargé d'humidité qui remplit le vase de platine, et laisse déposer autour de l'orifice du tube une végétation laineuse de petits cristaux rouges cinabre d'acide chromique, qui finissent par remplir toute la capacité du vase. Cette cristallisation est très-volumineuse, et s'affaisse à la moindre pression. Si le dégagement du gaz se fait avec lenteur, les cristaux deviennent plus gros et plus solides, mais ils ne sont pas réguliers, et forment toujours une végétation d'aiguilles cristallines aplaties et striées. Ces cristaux ne renferment point de fluor chimiquement combiné.

C'est *Unverdorben* qui a trouvé le procédé pour préparer l'acide chromique, en décomposant le fluorure chromique au moyen de l'eau. Auparavant, l'acide chromique pur et à l'état libre était inconnu.

(1) Si l'on se sert, dans ce cas, d'acide sulfurique fumant, ou même anhydre, on obtient une plus grande quantité de la combinaison gazeuse qu'en employant de l'acide sulfurique ordinaire, dont l'eau en décompose une partie.

Plus tard, *Maus* a indiqué une nouvelle méthode pour l'obtenir ; elle est également appliquée à la préparation de l'acide chlorique. On dissout du bichromate potassique dans l'eau, et on en précipite la potasse au moyen de l'acide hydrofluosilicique. La liqueur éclaircie est évaporée jusqu'à siccité dans un vase de platine, à une très-douce chaleur. On dissout ensuite l'acide dans une très-petite quantité d'eau, qui laisse un faible résidu de fluorure silico-potassique. Dans cet état de concentration, l'acide chromique ne doit pas être filtré, parce qu'il charbonne le papier, et passe à l'état de combinaison soluble d'acide chromique et d'oxyde chromique.

Une méthode encore moins coûteuse pour préparer l'acide a été indiquée par *Fritzsche* ; elle consiste à mêler une solution concentrée de bichromate potassique avec assez d'acide sulfurique pour former un bisulfate potassique : l'acide chromique, qui est très-peu soluble dans cette liqueur, est en grande partie précipité. Le meilleur moyen d'exécuter cette opération consiste, d'après *War-rington*, à dissoudre le chromate dans l'eau chaude jusqu'à saturation complète, à laisser cristalliser par le refroidissement l'excès de ce qui s'était dissous, à décantier ensuite la liqueur complètement saturée, et à la mêler par petites portions, successivement avec 1,2 jusqu'à 1,5 fois son volume d'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique doit être parfaitement exempt de plomb. Le mélange s'échauffe très-fortement : l'acide chromique devenu libre s'obtient à l'état de dissolution ; mais, par le refroidissement, il se dépose sous forme d'aiguilles d'un beau rouge cramoisi, dont on sépare l'eau-mère ; on place ensuite ces cristaux sur une brique lisse, et on les couvre d'une autre : la brique absorbe l'eau-mère acide, et laisse bientôt les cristaux secs. L'acide ainsi obtenu est encore souillé d'acide sulfurique, qui y adhère, ainsi que de sursulfate potassique. Pour l'en purifier, on le dissout dans l'eau ; on enlève de cette dissolution une petite partie, dans laquelle on dissout, jusqu'à saturation, du chromate barytique, afin de verser goutte à goutte cette liqueur dans le reste de l'acide, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité de sulfate barytique ; mais il faut avoir soin de ne pas y ajouter un excès de solution barytique. La liqueur est séparée du sulfate barytique par le filtre, puis évaporée dans un bain d'eau jusqu'à faible consistance sirupeuse ; enfin, on la fait cristalliser insensiblement sur l'acide sulfurique.

Les cristaux sont retirés de l'eau-mère épaisse, et celle-ci est évaporée à part, parce qu'elle contient du surchromate potassique en mélange. Elle sert à une nouvelle préparation d'acide chromique, en l'ajoutant à la dissolution du bichromate potassique.

D'après *Schrötter*, on obtient encore l'acide chromique en décomposant le chromate plombique par l'acide sulfurique; mais alors il faut s'y prendre d'une manière toute particulière: on traite le chromate plombique bien pulvérisé avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré, et on laisse le mélange digérer pendant douze heures dans un endroit légèrement chaud. On agite ensuite la masse avec de l'eau: il se sépare du sulfate plombique parfaitement blanc. On laisse la liqueur s'éclaircir, on décante le liquide rouge, et on verse sur le sel plombique non dissous un peu d'eau, qui, après qu'elle s'est de nouveau éclaircie, est de même enlevée et ajoutée à la liqueur acide précédemment décantée. Cette liqueur ne peut pas être filtrée, car elle décomposerait le papier. On la fait ensuite bouillir dans une cornue, à l'abri du contact de la poussière, qui pourrait facilement déterminer la formation de sulfate chromique. Dès que la distillation commence à présenter des soubresauts, parce qu'il se dépose de l'acide chromique, on laisse refroidir la cornue en même temps que le bain de sable; l'acide chromique se dépose à l'état cristallin. L'eau-mère, par une distillation prolongée, donne de nouveaux cristaux, mais en moins grande quantité que la première fois, et on n'obtient plus du tout d'acide chromique lorsque le résidu a atteint le poids spécifique de 1,55. Les cristaux ainsi obtenus sont débarrassés, sur une brique pure, de l'eau-mère qui y adhère. — Suivant *Schrötter*, l'acide sulfurique de 1,85 poids spécifique dissout l'acide chromique en abondance; et, en étendant cette dissolution avec une quantité d'eau telle que l'acide sulfurique acquiert un poids spécifique de 1,55, on obtient un précipité d'acide chromique. Par une plus grande addition d'eau, on le redissout. Le chromate plombique n'est que partiellement décomposé par l'acide sulfurique étendu; et même par l'acide sulfurique concentré la décomposition n'est pas complète, si l'on emploie moins que 2 parties d'acide pour 1 partie de chromate plombique.

Pendant longtemps on a considéré l'acide chromique cristallisé, obtenu par le traitement des chromates par l'acide sulfurique, comme une combinaison chimique de deux acides, enfin comme

un sulfate d'acide chromique; mais cette opinion fut plus tard démontrée erronée. L'erreur était provenue de ce que l'acide sulfurique doit être employé en grand excès, et que l'acide chromique ainsi formé se souille de l'eau-mère très-acide.

L'acide chromique évaporé jusqu'à siccité est noir tant qu'il est chaud, et d'un rouge foncé après le refroidissement. Il est sans odeur, et a une saveur qui n'est pas métallique, mais fortement acide, avec un arrière-goût styptique. Il teint la peau en jaune; et la tache, qui résiste à l'eau, ne peut être enlevée que par de l'alcali. A l'air, il se résout en un liquide brun foncé et visqueux. Évaporé jusqu'à un certain point, il donne, par le refroidissement, des cristaux qui paraissent d'un brun foncé au milieu de la liqueur, mais qui sont d'un rouge clair quand on laisse égoutter celle-ci. On assigne à ces cristaux, comme forme, un octaèdre oblong; mais cette forme n'est pas exactement déterminée. Ils sont formés d'acide chromique contenant de l'eau; mais cette eau peut être expulsée par la chaleur avant que l'acide commence à se décomposer. Les cristaux qui se forment quand le fluorure chromique se décompose à l'air, se liquéfient au bout d'une demi-heure ou un peu plus tard. Si on les recueille avant qu'ils soient devenus liquides, et qu'on les chauffe rapidement sur une feuille de platine, ils fondent et se décomposent ensuite, en produisant un phénomène instantané de lumière très-vive; du gaz oxygène se dégage, et il reste de l'oxyde chromique. Cette décomposition a de l'analogie avec celle de l'acide chloreux et de l'oxyde chloreux, pendant laquelle l'oxygène se dégage avec lumière; mais, dans le cas présent, on voit que la mise en liberté de l'oxygène n'est pas la cause du phénomène, et l'accompagne seulement; car l'oxyde chromique produit aussi un dégagement de lumière, quand il passe à l'état dans lequel il se dissout difficilement dans les acides. L'acide chromique qui a été dissous dans l'eau, puis desséché, ne produit pas ce phénomène, et sa décomposition a lieu avec moins de rapidité. Au commencement de la décomposition, il se maintient mou et dégage une fumée rouge, qui ne paraît cependant être que de l'acide entraîné par le gaz oxygène. Quand on opère dans une cornue de verre, on remarque en même temps qu'il se dégage des traces d'humidité, mais trop faibles pour qu'on puisse les considérer comme provenant d'eau de combinaison. *Unverdorben* dit qu'en introduisant des cristaux

d'acide chromique dans du gaz ammoniac, l'acide se décompose avec dégagement de lumière, et laisse de l'oxyde chromique vert. Cette inflammation est sans doute une suite de la chaleur que la combinaison avec l'alcali met en liberté, et alors elle est de même nature que celle qui se produit par la chaleur, sans le concours de l'ammoniaque.

L'acide chromique est soluble dans l'alcool ; la dissolution est décomposée par l'action de la chaleur et de la lumière. Il se développe de l'éther, et il se précipite de l'hydrate chromique à l'état de poudre grenue, d'un gris verdâtre. La liqueur filtrée est légèrement jaune, et l'ammoniaque ne la précipite pas ; en l'abandonnant dans des vases plats à l'évaporation spontanée, on peut en retirer une grande partie de l'acide, sans qu'il soit altéré. Si, d'après l'observation de *Böttger*, on met un cristal d'acide chromique sur un verre de montre, en contact avec de l'alcool anhydre, on voit que ce cristal se décompose avec production de lumière, et en présentant un vif mouvement. En jetant un ou plusieurs cristaux dans une cornue de verre sèche et y faisant arriver les vapeurs d'alcool, l'acide devient incandescent et se décompose : l'excès de vapeurs alcooliques s'enflamme et brûle avec explosion, aux dépens de l'air qui se trouve dans la cornue. Lorsqu'on fait tomber, goutte à goutte, de l'alcool sur de l'acide chromique, l'alcool s'enflamme, et l'acide devient incandescent. Le sulfide carbonique ne donne pas de phénomène de décomposition semblable avec l'acide chromique.

Une dissolution aqueuse d'acide chromique, exposée à l'influence prolongée de la lumière directe du soleil, laisse déposer peu à peu du chromate d'oxyde chromique, avec dégagement d'oxygène. *Schrötter* croit avoir obtenu une combinaison chimique de l'acide sulfurique avec l'acide chromique, en dissolvant de l'acide chromique cristallisé dans de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que la liqueur eût pris une couleur d'un jaune brun, et en abandonnant ensuite la dissolution à elle-même pendant quelques heures : la combinaison nouvelle se sépara sous forme d'une masse jaune brunâtre. A $+ 250^{\circ}$, elle se redissolvait dans l'acide, mais elle se déposait de nouveau par le refroidissement. *Schrötter* la regarda comme formée de 1 atome d'acide chromique et de 3 atomes d'acide sulfurique. — Lorsqu'on chauffe de l'acide chromique avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'oxy-

gène, avec formation de sulfate chromique. Suivant *Balmain*, un mélange de 3 parties de bichromate potassique et 4 parties d'acide sulfurique concentré donne, chauffé dans une cornue, si facilement et tant d'oxygène, qu'on pourrait trouver là un des moyens les moins dispendieux pour préparer l'oxygène pour des usages chimiques. Le gaz sulfureux qu'on fait arriver dans une dissolution d'acide chromique, s'oxyde aux dépens de l'acide chromique, en se transformant en acide sulfurique : il se précipite d'abord du chromate d'oxyde chromique, qui se redissout ensuite quand on y fait arriver une plus grande quantité de gaz acide sulfureux. 2 atomes d'acide chromique donnent naissance à 1 atome de chromate d'oxyde chromique et à 2 atomes d'acide sulfurique, qui restent dissous dans la liqueur. Quand on fait arriver du gaz sulfureux dans de l'acide chromique, il se précipite de l'hydrate d'oxyde chromique mêlé de soufre. L'acide chlorhydrique décompose l'acide chromique à chaud, avec dégagement de chlore et formation de chlorure chromique. Un mélange des deux dissout l'or. Tous les sels à oxyde inférieur se suroxydent aux dépens de l'acide chromique, surtout si l'on chauffe le mélange.

L'acide chromique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Chrôme.....	53,97	1
Oxygène.....	46,03	3

Poids atomique, = 651,815 ; formule, = CrO^3 ou $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$. Sa capacité de saturation est = 15,34, ou $\frac{1}{3}$ de l'oxygène qu'il renferme. L'acide chromique donne, en outre, des sels tant acides que basiques. Ces sels sont en général très-colorés ; c'est pourquoi *Vauquelin* a donné au métal le nom de *chrôme*, de $\chi\rho\omega\mu\alpha$, couleur. L'acide chromique s'unit, de plus, au perchloride chromique pour former le biaci-chloride chromique, ainsi qu'aux chlorides d'autres radicaux, pour donner naissance à des composés déterminés, qui seront décrits à l'histoire des sels.

Le *chromate d'oxyde chromique* a été longtemps considéré comme un degré d'oxydation particulier, et désigné sous le nom d'*oxyde chromique*, pendant qu'on appelait l'oxyde vert *oxyde chromeux*. La meilleure manière de le préparer consiste à verser goutte à goutte une solution de chromate potassique neutre dans une solution de sel de chrôme neutre. Les sels échangent leurs éléments, et il se précipite du chromate d'oxyde chromique, avec

une couleur jaune claire. Ce mode de préparation donne le composé $\equiv \ddot{\text{Cr}}\ddot{\text{Cr}}^3$. Si, au contraire, on verse, inversement, une solution de sel de chrôme dans une solution de chromate potassique neutre, il se forme dans le premier moment la même combinaison jaune; mais elle devient brune par l'agitation: le sel potassique neutre s'empare de l'acide chromique, et se change en bichromate potassique. Après le lavage, pendant lequel le produit se dissout partiellement avec une couleur jaunâtre, et après la dessiccation, il est d'un gris brun. On obtient la même combinaison en chauffant doucement le nitrate chromique, jusqu'à ce qu'il ne se développe plus de vapeurs d'acide nitreux: elle reste sous forme d'une masse spongieuse, boursouflée. Elle n'a pas été analysée; mais il est à présumer qu'elle est formée de 1 atome d'oxyde et de 1 atome d'acide $\equiv \ddot{\text{Cr}} + \ddot{\text{Cr}}$, combinaison où il y a 1 atome de chrôme pour 2 atomes d'oxygène, et qui se trouve, par conséquent, dans un rapport de saturation correspondant aux bioxydes de plusieurs autres métaux.

Il est, du reste, fort possible que ce soit là un *bioxyde de chrôme* particulier; car il n'est pas décomposé par de l'hydrate potassique étendu en hydrate d'oxyde chromique et en acide chromique. Cette manière de voir a pour elle une expérience établie par *Maus*, qui constata qu'en faisant digérer jusqu'à saturation complète une solution d'acide chromique avec de l'hydrate d'oxyde chromique, on obtient une solution d'un rouge brun; là, d'après les expériences de ce chimiste, 1 atome d'hydrate d'oxyde chromique se trouve combiné avec 4 atomes d'acide chromique. Cette solution, évaporée au bain d'eau jusqu'à siccité, laisse une masse saline d'un rouge brun, non cristalline, qui se redissout complètement dans l'eau; mais la liqueur, précipitée par l'hydrate potassique, donne non pas l'hydrate d'oxyde chromique, mais l'oxyde brun; elle est donc partagée par l'alcali en acide chromique et en cet oxyde en question. La combinaison est formée alors, non pas de $\ddot{\text{Cr}} + 4\ddot{\text{Cr}}$, mais de 1 atome de bioxyde et de 1 atome d'acide $\equiv \ddot{\text{Cr}} + \ddot{\text{Cr}}$; combinaison où il y a 2 atomes de chrôme pour 5 atomes d'oxygène.

Un degré d'oxydation supérieur à l'acide chromique s'obtient, d'après *Barreswil*, lorsqu'on mêle une solution d'acide chromique avec de l'acide chlorhydrique étendu, saturé d'hydrate de per-

oxyde barytique : la liqueur devient bleue. Pour isoler la combinaison bleue, on agite la liqueur avec de l'éther, qui se colore en bleu foncé, pendant que la liqueur se décolore. La solution éthérée peut être concentrée par l'évaporation spontanée ; mais, à un certain degré de concentration, elle devient incolore, et la combinaison bleue se décompose. Quelques expériences préliminaires paraissent démontrer que le corps bleu se compose de 2 atomes de chrome et de 7 atomes d'oxygène, d'une manière analogue aux acides hyperchlorique et hypermanganique. Mais on ne réussit pas bien à combiner ce corps avec les bases, sans éprouver de décomposition ; ce n'est qu'avec la quinine, base salifiable végétale, qu'il produisit un sel bleu.

Nitruure de chrome. Lorsqu'on chauffe du chlorure chromique anhydre dans un courant de gaz ammoniac sec, il se forme du sel ammoniac qui se sublime, et le chlorure se décompose en produisant une lumière rouge pourpre, et laissant une poudre d'un brun chocolat. Cette poudre prend, sous le brunissoir, un éclat gris métallique ; chauffée à l'air, elle s'enflamme et brûle avec une vive lumière, en se changeant en oxyde chromique. *Liebig*, qui fit le premier cette expérience, et à une époque où l'on ne connaissait pas encore de nitrures métalliques, prit le produit indiqué pour du chrome métallique. *Schrötter* montra plus tard que c'était un composé de chrome et de nitrogène.

Pour le préparer, il faut se servir de chlorure chromique sublimé et anhydre. Le chlorure chromique préparé par la voie humide ne saurait perdre son eau sans se changer en même temps en chlorure de chrome basique, dont l'oxyde se mêle avec le nitruure de chrome et communique au produit un aspect variable, suivant la quantité plus ou moins grande d'oxyde qui s'y trouve.

Le nitruure de chrome a, comme le nitruure de phosphore, la propriété de ne pas perdre le nitrogène à la chaleur rouge, si l'on empêche en même temps la combustion du chrome en interceptant l'accès de l'air. Le nitruure de chrome, mêlé d'oxyde cuivrique et chauffé dans une petite cornue, brûle aux dépens de l'oxyde cuivrique, avec production de lumière et dégagement de gaz nitrogène mêlé d'un peu de gaz oxyde nitrique. Chauffé dans un courant de gaz oxygène sec, il s'enflamme entre $+ 150^{\circ}$ et $+ 200^{\circ}$, et brûle avec une belle flamme rouge, en se changeant en oxyde chromique : il se dégage du gaz nitrogène, mêlé de vapeurs rouges d'acide ni-

treux. Ce composé est formé, d'après *Schroetter*, qui seul l'a jusqu'à présent étudié, de 2 atomes de chrome et 5 équivalents de nitrogène = Cr_2N_5 . Le chrome aurait ainsi décomposé l'ammoniaque en nitrogène, qui s'est combiné avec le métal, et en hydrogène, qui s'est dégagé à l'état de gaz. 1 atome de chlorure chromique et 1 équivalent d'ammoniaque se décomposent exactement en CrN et 3HCl . 4 équivalents d'ammoniaque de plus y auraient fourni leur nitrogène. Mais, dans toutes ses expériences, *Schrötter* obtint un produit mêlé d'oxyde chromique, ce qui prouve qu'il n'avait pas à sa disposition du chlorure chromique exempt d'oxyde, et que, par conséquent, le résultat analytique du nitrure de chrome doit être confirmé par de nouvelles recherches avant qu'on puisse admettre une composition aussi insolite.

Sulfures de chrome. On prépare le *sulfure chromique* en faisant passer des vapeurs de gaz sulfide carbonique sur de l'oxyde chromique chauffé au rouge blanc. On peut aussi l'obtenir,

a. En chauffant ensemble du soufre et du chlorure chromique; mais, dans ce cas, la décomposition n'est pas complète; le chlorure est complètement décomposé, et on obtient un sulfure chromique pur, lorsqu'on calcine le premier dans un courant de sulfide hydrique.

b. En mêlant avec soin de l'hydrate chromique et du soufre, et chauffant le mélange dans le vide. (Le soufre n'agit pas sur l'oxyde chromique calciné.)

c. En faisant fondre, à une température très-élevée, l'oxyde chromique avec le persulfure de potassium. On dissout ensuite le sulfure de potassium dans l'eau.

d. En mettant de l'acide chromique sec dans un vaisseau de verre, préalablement rempli de gaz sulfide hydrique. L'acide chromique est détruit avec un vif dégagement de lumière : il se développe de l'eau et du soufre, en même temps qu'il reste du sulfure chromique fondu d'un gris de fer. Enfin,

e. Lorsqu'on mêle du soufre avec le chrome à l'état Cr_α , ou tel qu'on l'obtient par la réduction au moyen du potassium, et qu'on chauffe le mélange, les deux corps se combinent avec production de lumière.

Le sulfure chromique est d'un gris foncé, sans apparence métallique; lorsqu'on le pulvérise dans un mortier, il se réduit en une poudre noire, que l'on parvient à agglomérer en la compr-

mant avec force pendant la trituration, et qui peut acquérir de cette manière un éclat métallique gris de fer. Le sulfure que l'on obtient à l'aide du chlorure et du sulfide hydrique est noir, brillant et cristallin. Préparé avec le persulfure de potassium, il ressemble assez à la plombagine qui a été frottée, et paraît cristallin. Il est facile de griller le sulfure chromique en le chauffant à l'air libre. Il est dissous par l'acide nitrique, et plus facilement encore par l'eau régale; mais si, lors de sa préparation, la décomposition a été incomplète, de sorte que la masse renferme encore de l'oxyde chromique, ce dernier restera sans se dissoudre. La potasse et le sulfure de potassium ne le dissolvent pas. Il est impossible d'obtenir du sulfure chromique par la voie humide; car quand on verse du sulfure de potassium dans une dissolution d'oxyde chromique, il se précipite de l'hydrate chromique, avec dégagement de gaz sulfide hydrique.

Le sulfure chromique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Chrôme.....	53,83	2
Soufre.....	46,17	3

Poids atomique, = 1307,126; formule, = Cr_2S_3 ou $\overset{137}{\text{Cr}}$. Ce sulfure est une sulfobase, et donne naissance à des sulfosels particuliers.

Le chrôme forme, avec le soufre, des sulfides qui correspondent, par leur composition, à ses degrés supérieurs d'oxydation; mais ils sont peu stables. Quand on fait passer pendant longtemps du gaz sulfide hydrique à travers une dissolution de chromate potassique, la liqueur se colore en brun foncé, et finit par devenir opaque. Elle renferme alors du sulfochromate potassique. Les acides en précipitent du sulfure de chrôme brun, qui se décompose très-rapidement dans la liqueur. Quand on étend celle-ci d'une grande quantité d'eau et qu'on la chauffe à vase ouvert, le potassium, le chrôme et le soufre s'oxydent très-rapidement, et la couleur brune de la liqueur repasse au jaune. Si la liqueur n'a pas été étendue, il se forme, pendant la digestion, un précipité vert.

Quand on mêle une dissolution d'acide chromique avec une dissolution très-étendue de sulfhydrate ammonique, la liqueur prend une couleur brune, due à la formation d'un sulfochromate; mais simultanément il se produit un précipité abondant gris verdâtre, qui a l'aspect d'un mélange de soufre et d'hydrate chro-

mique, et qui, pendant qu'il est lavé et séché, se convertit effectivement en un pareil mélange. Mais immédiatement après sa formation, il ne paraît pas être composé de même; car il produit, avec la potasse caustique, une dissolution d'un beau vert pré, tandis qu'il reste de l'hydrate chromique, que l'alcali n'attaque pas. Si l'on mêle la liqueur alcaline verte avec un acide, il se dégage du gaz sulfide hydrique, du soufre se précipite, et il reste dans la dissolution un sel chromique vert. Ce sulfure vert est insoluble dans l'ammoniaque caustique, ainsi que dans le sulfhydrate ammonique. Il est probable que, pendant sa formation, une partie du soufre du sulfhydrate s'oxyde aux dépens de l'acide chromique.

Phosphure de chrôme. Le chrôme se combine aussi avec le phosphore. La meilleure manière pour obtenir cette combinaison consiste à tasser du phosphate chromique dans un creuset brasqué, et à le chauffer au feu de forge. On obtient alors du phosphure de chrôme sous forme d'une masse affaissée d'un gris clair, ayant peu de cohérence et d'éclat. On obtient aussi, d'après *H. Rose*, un phosphure de chrôme, en chauffant du chlorure chromique sublimé anhydre dans un courant de gaz phosphure d'hydrogène : de l'eau et un peu de phosphore sont éliminés, pendant qu'il reste du phosphure de chrôme sous forme d'une poudre noire. Ce corps est conducteur de l'électricité, et se trouve parfaitement réduit dans toute son épaisseur. Chauffé au chalumeau, il s'oxyde très-difficilement à la flamme extérieure, et les flux s'en emparent avec une lenteur extrême. Il est insoluble dans les acides; l'eau régale, dans laquelle on l'a fait bouillir pendant des heures, en est à peine colorée, et l'acide fluorhydrique n'exerce aucune action sur lui. L'hydrate potassique ne l'attaque pas par la voie humide, et ne le décompose, par la fusion, qu'au rouge cerise, avec dégagement d'un gaz qui s'enflamme et brûle avec une flamme jaune, sans odeur de phosphore. La masse ne prend la couleur de l'acide chromique qui s'est formé, que quand le dégagement de gaz a cessé depuis longtemps, ou lorsqu'on y ajoute du nitre. Le phosphure de chrôme préparé avec du charbon n'a pas été analysé. Celui qui a été obtenu avec le phosphure d'hydrogène contient, d'après *H. Rose*, un équivalent de chaque élément = CrP.

Le chrôme se combine en plusieurs proportions avec les *corps halogènes*. (Voyez *Sels de chrôme*.)

Les combinaisons du chrôme avec le *carbone*, le *bore* et le *silicium*, ne sont pas connues.

Pour savoir si ce métal fait partie d'un minéral, il faut calciner ce dernier avec un alcali, et traiter la masse alcaline par l'eau, qui dissout le chromate potassique formé, et prend une couleur jaune bien sensible, même quand la quantité d'acide chromique est très-petite. On sature ensuite l'alcali libre avec de l'acide nitrique, et on mêle le sel neutre avec du nitrate mercureux, que l'acide chromique précipite en rouge. En calcinant le précipité de chromate mercureux, il reste de l'oxyde chromique vert. Si la quantité de chrôme est petite, on est plus sûr d'en découvrir la présence, en suivant le procédé de *Vauquelin*. A cet effet, on sature la liqueur alcaline jaune par l'acide nitrique, on l'évapore à siccité; et, après avoir redissous la masse, on verse un excès d'acide nitrique dans la dissolution filtrée; puis on la met digérer, dans un flacon bouché, avec un peu de sulphydrate ammonique. De cette manière, l'acide chromique est réduit à l'état d'oxyde chromique. Après avoir chassé par l'ébullition le gaz sulfide hydrique qui a été mis en liberté, on verse de la potasse caustique dans la liqueur bouillante; l'oxyde chromique vert se précipite. Au chalumeau, il est facile de découvrir le chrôme, même lorsqu'il ne se trouve qu'en très-faible dose dans l'échantillon qu'on examine. A cet effet, on fait fondre ce dernier avec du borax, ou mieux encore avec du phosphate ammonico-sodique; on obtient ainsi une perle d'un beau vert émeraude (1), qui conserve sa couleur tant au feu de réduction qu'au feu d'oxydation; l'oxyde de chrôme se distingue par là du cuivre, qui ne produit une couleur verte qu'au feu d'oxydation, et de l'urane, qui n'en donne qu'au feu de réduction.

On n'a pas encore fait usage du chrôme en médecine. *Jacobson* préconise cependant le chromate potassique neutre comme vomitif. L'acide chromique, en dissolution modérément concentrée, a été employé pour conserver des pièces anatomiques et les garantir contre la putréfaction. Il se combine avec les parties albumineuses (formées de protéine) du corps animal; et ces parties acquièrent ainsi une consistance assez grande pour pouvoir être disséquées, ce qui était auparavant impossible; le cerveau et l'humeur vitrée de l'œil sont dans ce cas. Suivant *C. G. Gmelin*, l'acide chromique

(1) L'oxyde chromique est le principe colorant de l'émeraude.

exerce, surtout à l'état d'acide, une action vénéneuse sur les animaux. On emploie l'oxyde chromique, dans plusieurs manufactures, comme couleur verte pour peindre sur émail et sur porcelaine. Il peut supporter tous les degrés de chaleur sans être altéré, tandis qu'il arrive souvent le contraire pour l'oxyde de cuivre. Un émail vert d'oxyde chromique, appliqué sur des feuilles d'argent ou de cuivre, donne un enduit qui imite l'or. Le chromate plombique est une des couleurs jaunes les plus belles et les plus inaltérables; on le prépare en grand, non-seulement en peinture, mais encore pour teindre des étoffes.

6. Vanadium.

Le vanadium a été découvert en 1830 par *Sefström*, dans un fer suédois, remarquable par sa ductilité extraordinaire, et extrait de la mine de fer de Taberg, non loin de Jönköping, en Småland. Le nom de ce nouveau métal est dérivé de celui de *Vanadis*, divinité scandinave. On ne sait point encore sous quelle forme et dans quel état de combinaison le vanadium se trouve dans la mine de Taberg. On le trouve aussi au Mexique, dans une mine de plomb de Zimapan. *Del Rio*, qui analysa cette mine déjà en 1801, annonça y avoir trouvé un nouveau métal, qu'il appela *erythronium*; mais ce même minéral fut analysé peu après par *Collet-Descotils*, qui déclara que l'erythronium n'était que du chrome impur. *Del Rio* lui-même adopta l'opinion du chimiste français, et considéra le minéral comme un souschromate de plomb; ainsi le métal, près d'être découvert, demeura encore inconnu aux chimistes pendant une trentaine d'années. Depuis la découverte du vanadium par *Sefström*, *Wöhler* a reconnu que le minéral de Zimapan contient de l'acide vanadique et non pas de l'acide chromique. Enfin, le même minéral fut aussi trouvé plus tard à Wanlockhead, en Écosse. On a, en outre, rencontré le vanadium dans le cuivre schisteux de Mansfeld, dans le minerai noir d'urane, dans quelques minerais de fer de la Saxe, dans le *bohnererz* du versant nord-est du Harz, et dans plusieurs autres localités. — J'ai eu occasion d'étudier les propriétés de ce métal et celles de ses combinaisons, sur des échantillons que M. *Sefström* a bien voulu mettre à ma disposition.

M. *Sefström* ayant reconnu que les scories d'affinage de la fonte

de fer de Taberg contenaient plus de vanadium que le fer lui-même, se servit de ces scories pour obtenir ce métal, qui s'y trouve à l'état d'acide vanadique. A cet effet, il emploie le procédé suivant : Les scories qui se forment lorsque la fonte est convertie en fer malléable sont porphyrisées, et mêlées avec du nitre et du carbonate sodique dans les proportions d'une partie de scories, pour une partie de nitre et deux parties de carbonate sodique ; ce mélange est fortement calciné pendant une heure. On pulvérise la masse refroidie, on l'épuise par l'eau bouillante, on filtre la liqueur, on sature l'excès d'alcali par l'acide nitrique, et on précipite ensuite par du chlorure barytique ou par de l'acétate plombique. Le précipité est un vanadate barytique ou plombique, qui contient en outre du phosphate barytique ou plombique, de l'acide silicique, de la zirconite et de l'alumine. Pendant qu'il est encore humide, on le décompose par l'acide sulfurique concentré ; la liqueur se colore de suite en rouge foncé, et après avoir fait digérer le mélange pendant une demi-heure, on y ajoute de l'alcool, et on fait digérer de nouveau ; il y a formation d'éther, et l'acide vanadique est réduit à l'état d'oxyde salifiable, dont la dissolution est bleue. On filtre, on fait évaporer la dissolution bleue, et, lorsqu'elle commence à devenir sirupeuse, on la mêle, dans un creuset de platine, avec un peu d'acide fluorhydrique, pour en chasser une portion de silice, qu'il est presque impossible d'éliminer d'une autre manière ; on continue l'évaporation à feu nu, et on finit par chasser l'acide sulfurique à la chaleur rouge. Le résidu est de l'acide vanadique impur. On le fond avec du nitrate potassique, que l'on ajoute par petites portions à la fois. L'acide vanadique s'empare de la potasse et chasse l'acide nitrique, et on continue à ajouter du nitrate jusqu'à ce que l'on trouve qu'une petite portion de la masse, qu'on laisse refroidir, n'est plus rouge. On peut se servir de carbonates alcalins ; mais quand on emploie du nitre, la zirconite et l'alumine restent mieux non dissoutes, pendant la dissolution du vanadate potassique. On dissout ensuite la masse dans l'eau, on filtre et on lave un peu le résidu, qui contient encore du vanadium, et ne doit pas être rejeté. Dans le liquide filtré on met un morceau de sel ammoniac, assez gros pour qu'il ne soit pas totalement dissous. A mesure que ce sel se dissout, on voit se former un précipité pulvérulent, blanc, qui est du vanadate ammonique, insoluble dans un liquide saturé

de sel ammoniac. Le phosphate ammonique reste dissous; mais quand le liquide est alcalin, ainsi qu'il arrive lorsqu'on se sert d'un carbonate pour dissoudre l'acide vanadique, il se précipite toujours un sousphosphate ammonique insoluble dans un liquide alcalin. Le vanadate ammonique doit être lavé d'abord avec une solution de sel ammoniac, et ensuite, pour enlever le sel ammoniac, avec de l'alcool à 0,86. On le dissout de nouveau dans de l'eau bouillante mêlée avec un peu d'ammoniaque, on filtre, et on laisse cristalliser. C'est de ce sel qu'on retire ensuite l'acide ou l'oxyde vanadique, en le chauffant doucement dans des vaisseaux ouverts lorsqu'on veut avoir de l'acide, et dans des vaisseaux fermés lorsqu'on veut avoir de l'oxyde.

Le résidu dont j'ai fait mention plus haut est une combinaison basique d'acide vanadique, d'alumine, de zircone et de silice. On en extrait le vanadium par un sulfhydrate alcalin, ou en fondant le résidu avec du carbonate potassique et du soufre. Il se forme du sulfovanadate potassique, d'où l'on peut précipiter le sulfide vanadique par un acide, par exemple, l'acide sulfurique.

Le vanadium est fort difficile à réduire par les moyens ordinaires, c'est-à-dire en le chauffant, à l'état oxydé, dans un creuset de charbon; car il ne se réduit qu'aux endroits où il est en contact immédiat avec le charbon, et l'intérieur est un sousoxyde infusible, comme le métal lui-même, à la température à laquelle le manganèse entre en fusion.

Avec le potassium la réduction est facile; on met des morceaux d'acide vanadique préalablement fondus, et des morceaux de potassium de volume égal, dans un creuset de porcelaine; on fixe bien le couvercle, et on chauffe le creuset sur une lampe à esprit-de-vin. La réduction se fait presque instantanément avec une espèce de détonation. On plonge le creuset refroidi dans de l'eau qui dissout la potasse, et on recueille sur un filtre le vanadium réduit; il se présente sous forme d'une poudre noire, qui brille au soleil, et prend, sous le brunissoir, un éclat métallique grisâtre. Mais de cette manière on n'a pas plus une idée du véritable aspect du métal réduit qu'on n'en aurait de l'or à l'état compact, si on ne le connaissait qu'à l'état pulvérulent, précipité par les sels ferreux.

Lorsque, pour réduire le vanadium, on se sert de la méthode que *H. Rose* a découverte pour réduire le titane, l'expérience

réussit plus complètement qu'avec le potassium. A cet effet, on prépare du chlorure vanadique, en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'oxyde vanadique et de charbon bien sec. On introduit ce chlorure, qui est un liquide volatil et fumant, dans une boule soufflée, sur un tube de baromètre; on fait passer à travers le tube un courant de gaz ammoniac sec, jusqu'à ce que le chlorure soit entièrement saturé, ce qui a promptement lieu, et avec dégagement de chaleur. Ensuite on met une lampe à esprit-de-vin sous la boule, en laissant continuer toujours le courant de gaz ammoniac. Il se sublime du sel ammoniac, qu'on peut chasser du tube en chauffant une partie de celui-ci par une autre lampe. Le vanadium réduit reste dans la boule, et une partie, fort peu considérable, se réduit à l'endroit du tube que l'on tient chauffé. En coupant ensuite la boule en deux, on trouve le vanadium sous forme d'une couche d'un blanc argentin, qui, du côté du verre, est miroitante et d'un blanc d'acier poli. Si l'on n'a pas entièrement réussi à exclure l'eau et l'air atmosphérique, on a au milieu de la masse une petite quantité de poudre noire, qui se détache facilement, et qui n'est que du sousoxyde de vanadium.

Le vanadium est blanc; et lorsque sa surface est polie, il ressemble assez à l'argent ou au molybdène, qui, de tous les métaux, a le plus de ressemblance avec lui. Il n'est point ductile, et se laisse facilement réduire en poudre gris de fer. Je n'en ai pas eu une quantité suffisante, ni sous forme convenable, pour en déterminer le poids spécifique. Il est bon conducteur de l'électricité, et fortement négatif envers le zinc. La poudre de vanadium, qu'on obtient par la réduction au moyen du potassium, prend feu au-dessous du rouge, brûle sans vivacité, et laisse un oxyde noir non fondu. Le vanadium se dissout facilement dans l'acide nitrique et dans l'eau régale; la dissolution a une belle couleur bleue. Les acides sulfurique, chlorhydrique et fluorhydrique ne l'attaquent pas du tout, même lorsqu'ils sont concentrés et bouillants. Il ne s'oxyde pas non plus aux dépens des hydrates alcalins, avec lesquels on peut le chauffer au rouge, sans qu'il subisse d'altération si l'air est exclu. Les dissolutions, tant de l'oxyde vanadique dans les acides, que de l'acide vanadique dans un excès de potasse caustique, ne donnent point de vanadium métallique par le zinc.

L'atome de vanadium pèse 856,892; il est représenté par V. Ce métal a trois degrés d'oxydation, savoir :

1° *Sousoxyde de vanadium*. On l'obtient en réduisant l'acide vanadique par le gaz hydrogène à une chaleur rouge, ou en fondant l'acide vanadique dans une cavité pratiquée dans un charbon. Dans le premier cas, le sousoxyde conserve la forme et l'éclat des facettes cristallines de l'acide; mais il devient noir. Dans le dernier cas, il présente l'aspect d'une masse compacte, facile à réduire en poudre, douée de l'éclat demi-métallique et d'une couleur de plumbagine. L'hydrogène que l'on fait passer sur le sousoxyde ne le décompose pas, à la plus haute température que l'on puisse donner à un tube de porcelaine chauffé dans un petit fourneau à vent. Ce sousoxyde, quel que soit le procédé à l'aide duquel on l'a obtenu, pourvu qu'il soit compacte, est bon conducteur de l'électricité, et surpasse infiniment, comme électromoteur négatif, le cuivre, et même l'or et le platine. Jusqu'à présent il n'a pu être combiné avec d'autres corps, ni avec les acides, ni avec les bases. Celui qui a été réduit par le gaz hydrogène s'oxyde peu à peu à l'air, sans cependant changer d'apparence; et moins la température à laquelle il s'est formé a été élevée, plus cette oxydation s'opère promptement. On s'aperçoit de son oxydation en le jetant dans l'eau; celle-ci se colore en beau vert, en dissolvant une combinaison dont il sera question plus bas. Chauffé à l'air libre, il prend feu et brûle, en laissant pour résidu une masse noire non fondue. Le gaz chlore le convertit en chlorure et en acide vanadiques. Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Vanadium.....	89,538	1
Oxygène.....	10,862	1

Poids atomique, =956,892; formule, =VO ou V.

2° *Oxyde vanadique*. Pour obtenir, par la voie sèche, l'oxyde vanadique pur, on mêle intimement 9 $\frac{1}{2}$ parties de sousoxyde de vanadium avec 11 $\frac{1}{2}$ parties d'acide vanadique, et on chauffe le mélange au rouge blanc, au milieu d'une atmosphère de gaz acide carbonique. On peut aussi l'obtenir en chauffant du vanadate ammoniacal dans une cornue, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniacal. Mais alors il n'est jamais pur: il est mêlé en partie de sousoxyde, et combiné en partie avec de l'acide vanadique. Par la voie humide, on l'obtient en précipitant un sel vanadique

bleu, que l'on a traité auparavant par du sulfide hydrique, du sucre ou de l'alcool, afin de détruire tout l'acide vanadique qui pouvait s'y trouver. On précipite cette solution par du carbonate sodique ajouté en très-petit excès. Il se forme un précipité blanc grisâtre, que l'on recueille sur un filtre, et qu'on lave à l'aide d'un flacon de lavage, par lequel on maintient le filtre constamment rempli d'eau, et qui empêche par là le contact de l'air avec le précipité. On l'exprime entre des doubles de papier joseph, et on le sèche dans le vide. Il est gris, tirant un peu sur le brun : c'est de l'hydrate vanadique, contenant quelquefois des traces d'acide carbonique. Chauffé au rouge dans le vide, il donne de l'eau, et laisse l'oxyde sous forme d'une poudre noire, qui ne bleuit pas le papier de tournesol préalablement rougi, ni ne rougit le papier bleu. L'oxyde vanadique n'est point fusible à la température qui ramollit le verre. Il est insoluble dans l'eau; mais si on le laisse longtemps dans ce liquide, celui-ci se colore peu à peu en vert, par suite d'une oxydation plus avancée. L'hydrate s'oxyde promptement à l'air, et devient d'abord brun, et ensuite vert; desséché, il est noir. Nous en parlerons plus bas. L'oxyde vanadique calciné se dissout lentement, mais complètement, dans les acides. La solution est bleue, et l'oxyde y joue le rôle de base. Cependant il se combine avec les bases, et donne des sels qu'on peut nommer *vanadites*. Les carbonates alcalins le dissolvent; la dissolution, qui est d'un brun foncé, contient un vanadite et un bicarbonate. Les bicarbonates le dissolvent aussi, mais en prenant une couleur bleue; il paraît que cette dissolution contient un carbonate double vanadique et alcalin, neutre.

L'oxyde vanadique, ou acide vanadeux, se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Vanadium.....	81,056	1
Oxygène.....	18,944	2

Poids atomique, = 1056,892; formule, = VO^2 ou V^{V} . Sa capacité comme acide est 9,472, ou $\frac{1}{2}$ de son oxygène.

3° *Acide vanadique*. On l'obtient en exposant le vanadate ammonique, dans un creuset de platine ouvert, à une température voisine du rouge, et remuant la masse de temps en temps. Le vanadate se décompose, devient d'abord noir, et prend ensuite, à mesure qu'il absorbe l'oxygène atmosphérique, une couleur rouge brun qui, par le refroidissement, pâlit graduellement, et finit par

devenir couleur de rouille. Plus le sel ammoniac est finement pulvérisé, plus la couleur de l'acide est pâle. L'acide ainsi obtenu prend, par la trituration, la couleur de l'hydrate d'oxyde ferrique qui se forme à la surface du métal plongé dans l'eau. Il est sans saveur et sans odeur. Il rougit fortement le papier de tournesol humide. Aussitôt qu'il a atteint la chaleur rouge, il *entre en fusion*. Dans cet état, il peut supporter la chaleur rouge blanc sans perdre de l'oxygène, si on le préserve de l'influence de substances combustibles. Fondu, il cristallise par le refroidissement, et présente alors un phénomène qui mérite d'être cité. Il se solidifie à une température qui n'est plus lumineuse au jour; mais du moment que la solidification commence, un cercle lumineux se répand de la périphérie au centre, où, par l'effet du calorique latent redevenu libre, la masse reste rouge de feu aussi longtemps que dure la cristallisation. L'acide se contracte beaucoup en se solidifiant, et se détache facilement du creuset. Il est alors d'un rouge jaunâtre, et formé entièrement d'aiguilles cristallines entrelacées. On y trouve souvent des vacuoles tapissées de petits cristaux parfaitement réguliers, dont on pourra déterminer la forme et le volume lorsqu'on aura occasion de répéter l'expérience avec une masse d'une vingtaine de grammes. L'acide vanadique fondu est translucide sur les bords, et doué d'une couleur jaunâtre. Lorsqu'il est impur, ou qu'il a été réduit en partie à l'état d'oxyde, il ne cristallise plus; mais au moment de sa solidification il s'y produit des excroissances sous forme de choux-fleurs, et la masse solidifiée est noirâtre. Si l'acide contient une très-petite quantité d'oxyde, il cristallise, mais prend ensuite une teinte violette. L'acide vanadique n'est pas conducteur de l'électricité. Il est légèrement soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune clair. Si l'on verse l'acide pulvérulent dans l'eau en remuant bien, il s'y délaye au point de produire un liquide trouble, de couleur jaune, qui ne s'éclaircit que dans l'espace de plusieurs jours. 1000 parties d'eau bouillante dissolvent à peine une partie d'acide vanadique; mais le liquide refroidi reste limpide. L'acide se dépose, par l'évaporation, sous forme d'anneaux concentriques rouges. La dernière portion donne des cristaux jaunâtres microscopiques, mais qui verdissent lorsqu'on les chauffe. C'est une combinaison d'acide et d'oxyde vanadiques produite, selon toute apparence, par l'action réductive de la poussière en suspension dans l'air. Il est, en général, impos-

sible de faire cristalliser l'acide vanadique par la voie humide, et il est également impossible de l'extraire, à l'état isolé, d'une dissolution, puisqu'il se combine tant avec les acides qu'avec les bases. Il est facilement réduit à l'état d'oxyde, surtout sous l'influence d'un acide. L'acide nitrique rouge, l'acide sulfureux, plusieurs acides végétaux, surtout les acides oxalique et tartrique, l'alcool, le sucre, etc., opèrent cette réduction à une chaleur modérée. L'acide chlorhydrique le dissout en prenant une couleur orangée; mais peu après il se dégage du chlore, et le liquide jouit alors de la propriété de dissoudre l'or et le platine. L'acide vanadique, fondu au chalumeau sur un morceau de charbon, laisse une masse compacte, couleur de plombagine, qui est du sousoxyde de vanadium. Avec le phosphate ammonico-sodique, il donne un verre d'un beau vert, qui paraît brun tant qu'il est chaud. La couleur bleue des sels vanadiques ne peut point être produite, même en ajoutant au flux de l'étain métallique. Avec le borax, il donne également un verre vert. Par cette réaction, le vanadium ressemble au chrome; mais la couleur verte produite par le premier peut être changée en jaune dans la flamme d'oxydation, ce qui n'a pas lieu avec le chrome. Ce changement est facile à opérer, surtout avec le verre borax. Avec le carbonate sodique, il n'y a pas de réduction à l'état métallique.

L'acide vanadique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Vanadium	74,0449	1
Oxygène.	25,9551	3

Poids atomique, = 1156,892; formule, = VO³ ou V⁵. Sa capacité de saturation est égale au tiers de la quantité d'oxygène qu'il contient, c'est-à-dire 8,6517.

4° *Oxydes intermédiaires de vanadium.* Nous avons vu que le sousoxyde et l'oxyde de vanadium, exposés à l'influence de l'air, acquièrent la propriété de colorer l'eau en vert. L'acide et l'oxyde vanadiques se combinent entre eux en différentes proportions: deux de ces combinaisons ont la propriété de former, avec l'eau, une dissolution d'une belle couleur verte. D'autres combinaisons sont pourpres et orangées. Elles passent, par l'influence de l'air, d'un degré d'oxydation à un degré plus élevé.

a. *Oxyde pourpre.* Si on laisse, pendant vingt-quatre heures, l'hydrate vanadique dans un flacon mal bouché, et qu'ensuite on

y verse un peu d'eau, celle-ci se colore en vert. On jette alors la masse sur un filtre, et lorsque la liqueur verte est filtrée, on y ajoute une nouvelle portion d'eau; le liquide qui passe est alors beaucoup plus foncé et brunâtre; une nouvelle portion d'eau prend une assez belle couleur pourpre, et lorsqu'on a ainsi continué les lavages pendant quelque temps, l'eau passe incolore. Le résidu, exposé pendant quelque temps à l'air, acquiert la propriété de reproduire le phénomène qu'on vient de signaler, et on obtient de nouveau un liquide pourpre. Cette liqueur contient très-peu de matière dissoute; elle se conserve dans un flacon plein et hermétiquement bouché; mais à l'air elle devient bientôt verte, et ensuite jaune. L'acide vanadique paraît y être combiné avec la plus grande quantité d'oxyde vanadique qu'il soit capable de rendre soluble. On pourrait l'appeler un *sous-vanadate vanadique*.

b. Vanadate vanadique, \ddot{V} , \ddot{V}^2 . Si on laisse l'hydrate vanadique dessécher à l'air libre, et qu'on le fasse ensuite digérer dans une très-petite quantité d'eau, celle-ci prend une belle couleur verte, mais tellement foncée, que le liquide paraît opaque. La dissolution, filtrée et évaporée dans le vide, laisse pour résidu une masse noirâtre, fendillée, sans traces de cristallisation, et qui se redissout complètement dans l'eau. On obtient cette même combinaison lorsqu'on mêle une solution d'un sel neutre à base d'oxyde vanadique, avec du vanadate potassique neutre. Si les solutions sont un peu concentrées, une grande partie de la nouvelle combinaison verte se dépose sous forme d'une poudre foncée; et si la liqueur est trop étendue, on ne la précipite qu'en y faisant dissoudre du sel ammoniac. Le précipité est insoluble dans l'alcool anhydre, mais il se dissout dans l'alcool à 0,86. Les dissolutions de cette combinaison, étendues jusqu'à parfaite transparence, ont une fort belle couleur verte. Une petite quantité d'alcali ne fait que foncer la couleur, mais ne paraît pas détruire la combinaison verte. Une addition d'alcali caustique en excès y détermine en peu de temps un précipité brun, qui est un vanadite de l'alcali ajouté. Les carbonates neutres sodique et potassique changent la couleur verte en brun, sans rien précipiter; un excès de carbonate ammonique ne détruit pas la couleur. L'oxyde vanadique, mêlé et mis en digestion avec de l'acide vanadique, forme encore cette même combinaison, qui, au reste, peut être produite par la voie sèche

en chauffant un mélange intime de 10 $\frac{1}{2}$ parties d'oxyde, et de 23 $\frac{1}{10}$ parties d'acide vanadique. Le mélange fond, et donne un verre de couleur verte foncée, dont la poudre se dissout peu à peu dans l'eau.

c. Bivanadate vanadique, $= \ddot{V}\ddot{V}^{\ddot{V}}$. On obtient ce composé en mêlant des dissolutions d'un sel neutre vanadique et de bivanadate potassique. Ce sel est vert comme le précédent, et, sous forme solide, il paraît même plus foncé; mais sa solution dans l'eau est d'un vert jaunâtre. Il est moins soluble que le précédent, et est précipité plus complètement par le sel ammoniac.

d. Survanadate vanadique. Toutes les combinaisons pourpres et vertes s'oxydent à l'air, surtout lorsqu'elles sont très-étendues. Leur couleur devient d'abord jaune verdâtre, et ensuite jaune orangée. Par l'évaporation spontanée, elles donnent des cristaux d'un jaune orangé pâle, qui perdent leur eau et deviennent verts lorsqu'on les chauffe. 22 $\frac{1}{2}$ parties d'eau peuvent tenir en dissolution 1 partie de cette combinaison orangée, qui, par conséquent, est bien plus soluble que l'acide vanadique seul. Les combinaisons dans lesquelles cet acide joue le rôle de base vis-à-vis d'autres acides, seront décrites parmi les sels de vanadium.

Sulfures de vanadium. L'affinité du vanadium pour le soufre ne se manifeste que faiblement à des températures peu élevées; on peut le mêler avec du soufre, et distiller le mélange sans qu'il y ait combinaison; et même, lorsqu'on le chauffe au rouge dans une atmosphère de soufre, le vanadium n'est point sulfuré. Cependant il y a plusieurs moyens pour obtenir des sulfures de vanadium. Jusqu'à présent on n'en a pu produire que deux, proportionnels à l'oxyde et à l'acide vanadiques. Ces deux combinaisons sont des sulfides.

1. *Sulfide vanadeux.* On l'obtient par la voie sèche, en exposant du sousoxyde de vanadium dans un courant de gaz sulfide hydrique à la température rouge. Il se dégage de l'eau, du gaz hydrogène, et même du soufre, et le vanadium est lentement converti en sulfide vanadeux. Ce sulfide est noir; il devient compacte par la pression; il est brillant, mais sans prendre un éclat métallique. Chauffé sur une lame de platine, il brûle avec une flamme bleue, en laissant sur le platine une pellicule circulaire, translucide, bleue à la circonférence, et pourpre plus près du sulfide. L'eau n'enlève point cette pellicule, mais celle-ci disparaît à une chaleur rouge, en laissant des gouttelettes microscopiques d'acide

vanadique. Sous cette forme, le sulfide vanadeux est entièrement insoluble, tant dans les acides sulfurique et chlorhydrique que dans les alcalis caustiques. L'acide nitrique le convertit en sulfate vanadique.

Les sels à base d'oxyde vanadique ne sont point décomposés par le sulfide hydrique; mais l'hydrate et les sels vanadiques sont convertis par les sulfhydrates en sulfovanadites, qui se dissolvent dans l'eau; la dissolution a une couleur pourpre aussi riche que celle des permanganates. Les acides versés dans ces dissolutions y déterminent un précipité brun, qui se rassemble bientôt et paraît alors noir. C'est le sulfide vanadeux. Il peut être lavé et séché sans subir d'altération; il se dissout avec une couleur pourpre dans les hydrates, ainsi que dans les sulfobases et les sulfhydrates alcalins. Les carbonates alcalins le dissolvent aussi à l'aide de l'ébullition, mais la couleur de cette solution est jaune brunâtre. Les acides sulfurique et chlorhydrique ne le décomposent point, quoiqu'il arrive presque toujours que le liquide d'où il a été précipité conserve une teinte bleuâtre, par suite de la décomposition d'une petite quantité de sulfide à l'état naissant.

Le sulfide vanadeux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Vanadium.	63,023	1
Soufre.	31,977	2

Poids atomique, = 1259,216; formule, = VS^2 ou V^2 .

2. *Sulfide vanadique.* L'affinité du soufre pour le vanadium est tellement faible, que lorsqu'on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique dans une dissolution aqueuse d'acide vanadique, on n'obtient pour précipité que de l'oxyde vanadique intimement mêlé avec du soufre, auquel les acides enlèvent l'oxyde sans dégagement de sulfide hydrique, et en laissant le soufre. Pour obtenir le sulfide vanadique, il faut dissoudre l'acide vanadique dans un sulfhydrate alcalin, ou décomposer la solution d'un vanadate alcalin neutre par du sulfide hydrique, et précipiter ensuite le sulfide par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique. La couleur du précipité est brune, mais bien moins foncée que celle du sulfide précédent: et ce qu'il y a de particulier dans cette circonstance, c'est qu'il se décompose, lors de l'addition de l'acide, une quantité de sulfide vanadique à l'état naissant, bien plus grande qu'il ne se décompose de sulfide vanadeux dans les mêmes circonstances. Le sulfide va-

nadique peut être desséché et conservé sans subir d'altération. Il paraît noir, mais sa poudre est brune. A une température élevée, il donne du soufre et se transforme en sulfide vanadeux. Il se dissout dans les mêmes menstrues que celui-ci; mais ses dissolutions ont une couleur foncée semblable à celle de la bière brune. L'acide sulfurique ne le décompose point.

Le sulfide vanadique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Vanadium.	58,647	1
Soufre.	41,353	3

Poids atomique, = 1460,398; formule, = VS^3 ou $V\overset{3}{S}$.

Phosphure de vanadium. Le vanadium, chauffé au rouge dans une atmosphère de phosphore en vapeur, ne se combine point avec le phosphore; mais lorsqu'on chauffe du phosphate vanadique jusqu'au rouge blanc dans un creuset de charbon, ce sel est réduit, et donne une masse poreuse, grise, non fondue, qui se laisse comprimer, et prend alors la couleur et le brillant du graphite.

Je décrirai les combinaisons du vanadium avec les *corps halogènes* parmi les sels haloides de ce métal.

Alliages de vanadium. Cette branche de l'histoire du vanadium reste encore à étudier. J'ai trouvé, en général, que le vanadium s'allie facilement à d'autres métaux; il suffit de fondre au chalumeau, sur du charbon, certains vanadates métalliques, pour les réduire à l'état d'alliages de vanadium; mais, dans ce cas, ils sont dépourvus de ductilité. Dans les expériences sur le vanadium, la surface des creusets de platine s'allie souvent avec le vanadium, ce qui ne change en rien ni la couleur ni l'éclat métallique du platine; mais lorsqu'on les chauffe ensuite au rouge, les parties alliées se couvrent d'une couche d'acide vanadique fondu, qui les préserve d'une oxydation ultérieure. En les chauffant au rouge, les lavant ensuite avec de la potasse, et répétant cette opération cinq ou six fois, on parvient à en séparer le vanadium. On n'y réussit point aussi complètement en fondant dans le creuset, soit du bisulfate potassique, soit du borax mêlé de nitre. Au reste, les creusets n'en sont pas autrement endommagés.

7. Molybdène.

Ce métal a été découvert, en 1778, par *Scheele*, dans un mi-

néral qui ressemble au graphite, avec lequel on l'avait confondu jusqu'alors ; il lui donna le nom grec de *molybdæna*, graphite. Le minéral dans lequel il l'avait trouvé se compose de soufre et de molybdène ; en outre, on a rencontré ce métal à l'état de molybdate plombique. Cependant la réduction de l'acide molybdique à l'état métallique n'appartient pas à *Scheele*, mais à un autre chimiste suédois, nommé *Hjelm*, qui fit beaucoup d'expériences à ce sujet. Après *Hjelm*, le molybdène a été examiné par *Bucholz*, dont les travaux sur ce métal ont enrichi la science de la découverte des oxydes brun et bleu, et de différentes observations éparses qui prouvaient qu'il restait encore plusieurs points à éclaircir, que j'approfondirai, j'espère, d'une manière satisfaisante dans ce qui va suivre, en rapportant les résultats de quelques expériences que j'ai faites.

Le molybdène a peu d'affinité pour l'oxygène, et il est facile à réduire. Ses oxydes, introduits dans un creuset brasqué et exposés à une forte chaleur rouge, se réduisent parfaitement, et dans toute l'épaisseur de leur masse ; mais le métal obtenu est très-réfractaire. En mettant dans un creuset brasqué du surmolybdate potassique fondu, et le chauffant dans un fourneau à vent, on obtient un régule poreux qui, dans les points où il était en contact avec le charbon, ainsi qu'à la face interne de toutes ses excavations, est métallique et d'un blanc mat, semblable à de l'argent allié dont la surface a été blanchie. A l'intérieur il est gris. *Hjelm* et *Bucholz* sont parvenus à obtenir du molybdène à moitié fondu, et *Bucholz* s'en est même procuré des culots arrondis, du poids de quatre grammes. Dans cet état, le molybdène est blanc, semblable à de l'argent mat, et susceptible d'être poli. *Bucholz* en a trouvé le poids spécifique de 8,615 à 8,636. Le métal fondu est à cassure compacte, s'aplatit un peu sous le marteau avant de se fendiller, et se conserve sans altération à l'air.

Pour s'en servir en chimie, l'état d'agrégation du métal est indifférent, et alors la meilleure manière de le préparer consiste à réduire l'acide ou l'oxyde par le gaz hydrogène ; on peut, par ce moyen, en obtenir de soixante à cent grammes à la fois. On introduit de l'oxyde ou de l'acide molybdique dans un tube de porcelaine, et on y fait passer un courant de gaz hydrogène, séché sur du chlorure calcique, pendant que le tube est porté au rouge blanc. Quand il ne se forme plus d'eau, on arrête l'opération, et on laisse

refroidir le métal au milieu d'un courant continu de gaz hydrogène. Le molybdène se présente alors sous forme d'une poudre métallique d'un gris cendré, susceptible de poli, qui conduit l'électricité, et n'est pas altérée par l'air. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,07218; d'après *Dulong et Petit*, 0,0659. — Le molybdène se réduit aussi au chalumeau sur du charbon, à l'aide du carbonate sodique.

En chauffant ce métal dans un vaisseau ouvert jusqu'au rouge naissant, il passe à l'état d'oxyde brun; et quand on maintient la chaleur pendant longtemps au rouge brun, il finit, d'après *Buchholz*, par devenir bleu. A une température plus élevée encore, il se convertit en acide, brûle sans flamme, fume, et dépose, à la surface, de l'acide molybdique cristallisé. Le molybdène n'est dissous, ni par l'acide sulfurique étendu, ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide fluorhydrique; mais il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec dégagement d'acide sulfureux et formation d'une masse brune. Il est oxydé par l'acide nitrique, qui le dissout et forme avec lui du nitrate molybdique quand le métal est en excès; si, au contraire, l'acide prédomine, il se produit de l'acide molybdique, qui se dépose. L'eau régale le dissout avec facilité; l'hydrate potassique ne le dissout pas par la voie humide, et même, par la fusion, il ne l'oxyde que très-difficilement et lentement, avec dégagement de gaz hydrogène. Par le nitre, il est oxydé avec violence.

L'atome du molybdène pèse 598,520; il est représenté par *Mo*.

Combinaisons de l'oxygène avec le molybdène. Le molybdène a trois degrés d'oxydation; deux oxydes, qui sont des bases salifiables, et un acide.

1° *Oxyde molybdeux.* On l'obtient en dissolvant un molybdate dans une petite quantité d'eau, versant de l'acide chlorhydrique dans la liqueur jusqu'à ce que l'acide molybdique, qui se précipite d'abord, soit redissous, et mettant la liqueur en digestion avec du zinc distillé. Ce dernier s'oxyde aux dépens de l'acide molybdique, et la liqueur devient d'abord bleue, puis d'un rouge brun, enfin noire; après quoi elle contient, outre le chlorure zincique, un chlorure de molybdène, d'où la potasse précipite une masse noire floconneuse, qui est l'*hydrate d'oxyde molybdeux*. Quand l'action du zinc est prolongée pendant longtemps, il précipite à la fois de l'hydrate d'oxyde molybdeux, et la dissolution ne re-

tient alors que du chlorure zincique. Pour séparer l'oxyde molybdeux de l'oxyde zincique, on verse dans la liqueur la quantité d'ammoniaque à peu près suffisante pour précipiter le premier et laisser le second, puis on la filtre. On lave l'oxyde molybdeux plusieurs fois, d'abord avec de l'eau chargée d'ammoniaque pour enlever l'oxyde zincique adhérent, puis avec de l'eau froide; on le comprime, et on le sèche dans le vide, sur de l'acide sulfurique. L'hydrate d'oxyde molybdeux qui vient d'être recueilli sur un filtre est noir; mais, pendant le lavage, il devient plus clair et brunâtre, ce qui tient à un commencement d'oxydation plus élevé. En le conservant sous l'eau, dans un vase non bouché, la couche supérieure devient d'un rouge brun au bout de quelques jours.

L'oxyde zincique adhère avec opiniâtreté à l'oxyde molybdeux. Mais on peut obtenir ce dernier entièrement privé de zinc, en mêlant un sel molybdique avec une plus grande quantité d'acide chlorhydrique qu'il n'en faut pour saturer la base, l'agitant avec un amalgame de potassium peu riche en potassium, de sorte qu'il ne se décompose pas trop promptement, et précipitant ensuite la dissolution noire par l'ammoniaque caustique.

On peut, au moyen de l'acide chlorhydrique et du zinc, ramener l'acide molybdique fondu ou cristallisé à l'état d'oxyde molybdeux, sans qu'il soit dissous par l'acide chlorhydrique; mais, à cet effet, il faut que la réaction soit prolongée. L'oxyde molybdeux conserve alors la forme écailleuse de l'acide, devient noir, et paraît au soleil d'un jaune de laiton foncé. Recueilli sur un filtre et lavé, il devient de suite rouge brun ou pourpre foncé; et quand on le dessèche, il prend une couleur bleue. La rapidité de cette oxydation est remarquable, parce que l'hydrate molybdeux, précipité par l'ammoniaque, ne s'oxyde que très-lentement; elle tient sans doute à ce que l'oxyde molybdeux réduit ne contient point d'eau, ou à ce qu'il conserve la forme de l'acide; de sorte que tous les pores restés ouverts par le dégagement d'oxygène favorisent la combinaison. Une petite partie de l'oxyde molybdeux se redissout avec le zinc dans l'acide ajouté. — Quand on mêle du molybdène avec un poids égal d'oxyde molybdique, et qu'on chauffe le mélange dans un vase fermé, il ne paraît subir aucun changement, et les deux corps semblent ne pas agir l'un sur l'autre.

L'hydrate d'oxyde molybdeux se dissout difficilement dans les

acides. La dissolution est presque noire et opaque, quand elle n'est pas très-étendue. Sa saveur est purement astringente, et n'a rien de métallique quand il est exempt de zinc. Si l'on chauffe doucement, dans le vide, l'hydrate molybdeux, précipité par l'ammoniaque, il abandonne son eau avec lenteur; et si, après que toute l'eau est dégagée, on continue à chauffer l'oxyde molybdeux dans le vide jusqu'au rouge naissant, il prend feu, et produit une déflagration vive et scintillante; après quoi l'oxyde molybdeux, qui reste, a une couleur noire comme celle de la poix, et n'est plus soluble dans les acides. Chauffé à l'air libre, il s'enflamme, brûle faiblement, et se convertit en oxyde molybdique. L'oxyde molybdeux réduit par le zinc ne produit pas ce phénomène de lumière, sans doute à cause de l'oxyde zincique, avec lequel il est combiné, et que l'ammoniaque ne peut enlever. L'oxyde molybdeux n'est soluble ni dans la potasse caustique, ni dans les carbonates alcalins fixes. Le carbonate ammonique, au contraire, le dissout, lorsqu'on se sert de ce réactif pour le précipiter de sa dissolution dans un acide, et qu'on en met un excès; par l'ébullition, il se précipite de la liqueur.

L'acide molybdeux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Molybdène	85,69	1
Oxygène	14,31	1

Poids atomique, = 698,520; formule, = MoO ou Mo.

2° *Oxyde molybdique.* Bucholz l'a obtenu en tassant du molybdate ammonique dans un creuset de Hesse, et en l'exposant, après l'avoir bien couvert, à une forte chaleur alimentée par un soufflet. L'oxyde molybdique, produit par la réduction de l'acide aux dépens de l'hydrogène de l'ammoniaque, s'agglomère par l'effet de la chaleur, et forme des écailles cristallines douées du brillant métallique, et ayant une couleur foncée de cuivre; leur poids spécifique est de 5,666. Mais cet oxyde est mêlé avec de l'acide molybdique, ce qui tient à ce qu'une partie du sel a abandonné son ammoniaque sans être décomposée. — Le meilleur moyen pour préparer l'oxyde molybdique, et celui qui en donne le plus, consiste à mêler du molybdate sodique sec, qui peut sans inconvénient contenir un excès de soude, avec du sel ammoniac en poudre fine, et à chauffer rapidement le mélange dans un creuset de platine couvert, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumée de sel ammo-

niac. On enlève alors le creuset du feu, et sur la masse refroidie on verse de l'eau, qui dissout du sel marin et laisse une poudre brune presque noire. On fait bouillir cette poudre avec une faible dissolution de potasse caustique, pour enlever l'acide molybdique qui pourrait y adhérer; on la met sur un filtre, et on la lave bien. C'est une poudre fine et noire, qui est d'un brun foncé après la dessiccation, et qui paraît pourpre et brillante à la lumière du soleil. — L'oxyde molybdique préparé par cette méthode est insoluble dans les acides. L'acide sulfurique concentré et le surtartrate potassique, avec lesquels on le met digérer, en dissolvent ordinairement une petite portion; mais, quelque temps qu'on prolonge ensuite la digestion, il ne s'en dissout que cette faible quantité. L'acide nitrique le transforme en acide molybdique; les acides chlorhydrique et fluorhydrique ne l'attaquent pas. La potasse caustique est sans action sur lui par la voie humide.

L'oxyde molybdique, préparé par la voie humide, forme un *hydrate*, se dissout dans les acides pour donner naissance à des sels, et possède des caractères dont ne jouit point l'oxyde calciné. Il existe plusieurs méthodes pour préparer l'hydrate d'oxyde molybdique. 1° On met digérer du molybdène en poudre avec une dissolution concentrée d'acide molybdique dans un autre acide, surtout l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la liqueur, qui se colore d'abord en bleu, ait pris une couleur rouge très-foncée; on précipite alors l'hydrate au moyen de l'ammoniaque; 2° on dissout dans l'eau du chlorure molybdique, obtenu en faisant passer du chlore sec sur du molybdène, et on précipite la dissolution par l'ammoniaque; 3° on fait digérer l'acide molybdique avec de l'acide chlorhydrique et du cuivre, jusqu'à ce que tout l'acide molybdique soit dissous. La liqueur est d'un rouge foncé; on y verse un excès d'ammoniaque suffisant pour retenir tout l'oxyde cuivrique en dissolution. L'hydrate molybdique qui se précipite doit être lavé avec de l'eau chargée d'ammoniaque.

Cet hydrate est couleur de rouille, et ressemble tellement à l'oxyde ferrique précipité par l'ammoniaque, qu'il est impossible de distinguer ces deux corps au simple aspect. On peut ajouter pendant longtemps de l'alcali aux dissolutions neutres de l'oxyde molybdique dans les acides, avant que le précipité, qui se forme de suite, cesse de se redissoudre. Cela tient à ce que l'hydrate est soluble dans l'eau, et qu'il ne s'en précipite que quand la liqueur

est mêlée avec une certaine quantité de sel, qui le déplace. Il paraît former, avec quelques acides, des soussels solubles. Lorsqu'on le lave sur un filtre, l'eau de lavage ne tarde pas à prendre une teinte jaune, qui devient de plus en plus forte jusqu'à ce que tout l'hydrate soit dissous et enlevé. Il se précipite de nouveau quand la dissolution arrive dans la liqueur saline qui a passé la première à travers le filtre. C'est pour cela qu'il faut le laver avec une dissolution de sel ammoniac, et enlever ce dernier au moyen de l'alcool. A la vérité, celui-ci dissout aussi de l'hydrate molybdique, mais bien moins que n'en dissout l'eau. On dessèche l'hydrate dans le vide, sur de l'acide sulfurique; car, en le desséchant à l'air, il est sujet à devenir bleu, du moins à l'extérieur. Quand on laisse l'hydrate, tant qu'il est encore humide, sur du papier joseph à l'air libre, à mesure que l'humidité s'infiltré dans le papier, il devient brillant à sa surface, comme un extrait végétal qui commence à se liquéfier, et prend en même temps une teinte plus foncée. Ce phénomène dépend réellement d'un commencement de déliquescence accompagnée d'une absorption d'oxygène, et de la formation d'un composé bleu plus soluble. Si l'on verse de l'eau sur l'hydrate qui a subi ce changement, l'eau enlève d'abord la combinaison bleue, et l'on obtient une dissolution verte; après la décantation de la liqueur, l'hydrate se dissout dans l'eau, qu'il colore en rouge. Il exige une grande quantité d'eau pour se dissoudre, et lorsque la liqueur en est saturée, elle a une couleur rouge foncée. En la conservant pendant 3 à 4 semaines dans un vase fermé, elle se prend en gelée sans perdre sa transparence. En la mêlant avec une dissolution de sel ammoniac, l'hydrate se précipite complètement. La dissolution aqueuse de l'hydrate rougit le papier de tournesol, propriété qui ne tient pas à la présence d'un acide étranger qui pourrait se trouver dans la dissolution; car, après avoir précipité l'hydrate par le sel ammoniac, la liqueur ne rougit plus le papier de tournesol, tandis que le précipité conserve cette propriété. La dissolution de l'hydrate a une saveur faible, légèrement astringente, et ensuite un peu métallique. Abandonnée à l'évaporation spontanée, elle commence par devenir gélatineuse, et se dessèche ensuite sans éprouver un changement essentiel dans sa couleur, si ce n'est sur les bords, où elle devient bleue ou verte. L'hydrate sec est d'un brun foncé, presque noir; il a perdu, par la dessiccation, la propriété de se dissoudre dans l'eau, qui enlève

seulement les parties devenues bleues. Chauffé dans le vide, il abandonne son eau, et l'oxyde molybdique brun reste à l'état anhydre. Malgré que l'hydrate rougisse le tournesol, il ne possède aucune des propriétés qui caractérisent les acides. Les alcalis caustiques ne le dissolvent pas; il est, au contraire, soluble dans les carbonates alcalins, comme plusieurs terres et oxydes métalliques. Une fois précipité, l'hydrate ne se dissout qu'en faible quantité dans les carbonates alcalins; mais quand on verse un excès de carbonate alcalin dans la dissolution d'un molybdite, tout le précipité se redissout. Dans ce cas, ce n'est pas un carbonate qui est dissous; car l'oxyde molybdique ne se combine pas avec l'acide carbonique. Le bicarbonate en dissout beaucoup plus que le carbonate; et en faisant bouillir la dissolution obtenue par le premier, une partie de l'hydrate se précipite. La dissolution dans le carbonate ammonique est entièrement précipitée par l'ébullition. Le dépôt qui se forme de cette manière est plus pesant et d'un jaune plus clair que le précipité qu'on obtient avec l'ammoniaque caustique; mais, par le lavage, il se dissout comme ce dernier.

Quand on abandonne à elle-même une dissolution d'oxyde molybdique dans le carbonate potassique, contenue dans un vase ouvert, elle change peu à peu de couleur, et se transforme en molybdate. Les sels que forme cet oxyde avec les acides, sont couleur de rouille à l'état hydraté; mais, à l'état anhydre, ils sont presque noirs, et quelques-uns doués de l'éclat métallique.

L'oxyde molybdique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Molybdène	74,95	1
Oxygène	25,05	2

Poids atomique, = 798,520; formule, = MoO_3 ou M_3O .

3° *Acide molybdique.* On le prépare au moyen du sulfure molybdique qui se rencontre dans la nature; à cet effet, on réduit ce minéral en poudre fine, et on le grille dans un creuset couché, jusqu'à ce qu'il ne répande plus d'odeur d'acide sulfureux; mais la température ne doit pas excéder le rouge naissant. On obtient ainsi une poudre jaune sale, qui est de l'acide molybdique impur. Pour purifier cet acide, on le dissout dans l'ammoniaque caustique, on filtre la liqueur, et on la soumet à l'évaporation, pendant laquelle il se dépose encore des matières étrangères; puis on la filtre et on l'évapore de nouveau pour la faire cristalliser. Lors-

qu'on la met refroidir, on y ajoute un peu d'ammoniaque caustique, pour remplacer celle qui s'est volatilisée pendant le refroidissement. On expose ensuite le sel cristallisé, à une douce chaleur, dans un creuset ouvert, avec la précaution d'éviter que la masse n'entre en fusion ; de cette manière l'ammoniaque est chassée, tandis que l'acide reste pur.

Mais le meilleur moyen pour se procurer de l'acide molybdique pur, consiste à traiter l'oxyde molybdique par l'acide nitrique ; l'excès d'acide nitrique est évaporé, et le résidu est doucement calciné.

Dans cet état, l'acide molybdique est une masse blanche, légère, poreuse, qui se délite dans l'eau, et se divise en petites écailles cristallines très-déliées, soyeuses, et brillantes au soleil. Chauffé jusqu'au rouge, l'acide se fond en un liquide jaune foncé ; après le refroidissement, il est d'un jaune de paille pâle et cristallin, de manière qu'en se brisant il se divise en paillettes cristallines. Son poids spécifique est de 3,49. La présence d'une petite quantité d'alcali augmente beaucoup sa fusibilité. Dans un vase fermé, il supporte une forte chaleur rouge sans se volatiliser. Dans un vase ouvert, au contraire, il fume, se volatilise déjà à la température à laquelle il entre en fusion, et sa surface se couvre d'acide sublimé, sous forme de paillettes cristallines. Le meilleur moyen pour obtenir l'acide sublimé consiste à le chauffer dans un creuset de platine muni d'un couvercle concave, dans lequel on tient constamment de l'eau. Par suite du courant d'air entretenu dans le creuset par le refroidissement du couvercle, il se forme une multitude de paillettes cristallines, qui se rassemblent sur les parois du creuset. L'acide sublimé affecte la forme de lamelles ou d'écailles incolores.

L'acide molybdique est peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique une faible saveur métallique et la propriété de rougir le tournesol. Cependant l'eau n'en prend que $\frac{1}{570}$ de son poids. Il ne se combine point chimiquement avec elle ; l'acide qui se dépose de l'acide nitrique, quand on y dissout du molybdène ou de l'oxyde molybdique, ne contient qu'une petite quantité d'humidité, qui ne paraît pas y être à l'état de combinaison chimique. Avant la calcination, il est soluble dans les acides, et forme avec eux des composés particuliers, dans lesquels il joue en quelque sorte le rôle de base ; ces composés sont peu connus. Lorsqu'on le fait

bouillir dans l'eau avec du surtartrate potassique, il se dissout, même quand il a été préalablement fondu.

L'acide molybdique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Molybdène	66,61	1
Oxygène	33,39	3

Poids atomique, = 898,52; formule, = MoO^3 ou $\overset{\cdot\cdot}{\text{M}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$. Il a une grande tendance à former des sels acides avec les bases puissantes.

Molybdates d'oxyde molybdique. A l'instar des métaux précédents, l'acide molybdique forme des composés avec l'oxyde molybdique, dont l'un est d'un beau bleu, et l'autre d'un beau vert. *Bucholz* a découvert qu'en triturant une partie de molybdène avec deux parties d'acide molybdique, et faisant bouillir le mélange pendant quelque temps avec de l'eau, il se formait une dissolution bleue, qu'il a considérée comme un degré particulier d'oxydation, et à laquelle il a donné le nom d'*acide molybdeux*, parce qu'elle rougit le papier de tournesol, et parce qu'il croyait avoir obtenu des sels particuliers en la combinant avec les alcalis. On peut aussi préparer ce composé en triturant pendant longtemps avec de l'eau trois parties d'oxyde molybdique et quatre d'acide molybdique, et faisant ensuite bouillir le mélange. On évapore la liqueur bleue à une douce chaleur, sur un peu de molybdène métallique, et on obtient ainsi une masse bleue, extractiforme. — Le meilleur moyen de se procurer ce composé sous forme solide, consiste à verser goutte à goutte une dissolution de chlorure molybdique dans une dissolution saturée, ou au moins peu étendue de bimolybdate ammonique cristallisé, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité bleu. Les sels échan- gent leurs parties constituantes, de sorte que l'on obtient du chlorure ammonique et du *molybdate molybdique*, qui se précipite sous forme d'une poudre bleue, soluble dans l'eau, mais très-peu soluble dans une liqueur saline. On filtre; le liquide qui passe a une faible teinte bleue, mais il est vert quand il contient un excès de chlorure molybdique. Il reste sur le filtre une matière qui ressemble parfaitement à de l'indigo, et qu'on lave avec une dissolution de sel ammoniac, dans laquelle elle est insoluble. Si l'on se sert ensuite d'eau pure pour enlever le sel ammoniac, une partie de la poudre est dissoute, et la liqueur qui filtre est d'un bleu si foncé

qu'elle paraît opaque. Après avoir lavé le précipité pendant quelque temps à l'eau froide, on le dissout dans l'eau bouillante, qui en prend plus que l'eau froide, sans en abandonner par la suite. Il se dissout aussi dans l'alcool. Pour le conserver sous forme sèche, il faut, après avoir enlevé le sel ammoniac par le lavage, faire dessécher la poudre à la température ordinaire de l'air; elle ne s'oxyde pas davantage pendant la dessiccation, et ne perd rien de sa solubilité dans l'eau. Chauffée dans le vide, elle abandonne de l'eau, et forme, après le refroidissement, une matière de couleur foncée bleue brunâtre, qui ne se dissout plus dans l'eau. La dissolution aqueuse du composé bleu rougit le papier de tournesol, et a une saveur à peine acidule, astringente, et ensuite métallique. A l'air, elle ne s'oxyde pas davantage, ou si toutefois elle absorbe de l'oxygène, ce n'est qu'avec beaucoup de lenteur; l'oxydation est plus prompte quand on la fait évaporer à l'aide de la chaleur. Si l'on dissout du sel ammoniac dans la liqueur qui renferme la combinaison bleue, cette dernière se précipite de nouveau; et si la quantité de sel ammoniac est suffisante, la liqueur se décolore presque entièrement. La combinaison bleue est dissoute par les acides, et forme avec eux des dissolutions d'un beau bleu foncé, qui donnent, par l'évaporation, des masses ayant la consistance de sirop et l'aspect d'extrait, dont la couleur, bleue foncée, se perd peu à peu à l'air, surtout à chaud. Il paraît que ce sont de véritables combinaisons chimiques avec les acides; car quelques-unes d'entre elles ne sont pas précipitées par le sel ammoniac. La combinaison bleue est décomposée par les alcalis, qui lui font perdre de suite sa couleur: il se précipite de l'hydrate molybdique, et il reste un molybdate dans la liqueur. Lorsque la dissolution est très-étendue, l'addition d'un alcali ne fait pas disparaître la couleur bleue, et c'est sans doute pour cela que l'on a admis l'existence des molybdites bleues dont parle *Bucholz*. La manière dont cette combinaison se comporte avec les alcalis, met hors de doute qu'elle est un molybdate molybdique. Des chimistes plus anciens soutiennent que le molybdate stanneux, qu'ils appelaient *carmin bleu*, a une couleur bleue. Mais cette assertion est inexacte; l'on voit maintenant que, quand un sel stanneux se convertit en sel stannique aux dépens de l'acide molybdique, il donne naissance à du molybdate molybdique, et que, par conséquent, le carmin bleu doit être un mélange de molybdate stannique et de

molybdate molybdique précipités ensemble, dans lequel la couleur blanche du premier rehausse la couleur bleue foncée du second. On réussit, à l'aide d'un mordant d'étain, à fixer le molybdate molybdique comme colorant sur la laine et la soie; cette dernière prend par là une belle couleur bleue, mais qui n'est pas plus foncée que le bleu moyen. On pourrait tirer un parti avantageux de cette couleur bleue pour teindre la soie en vert, si l'on pouvait se procurer la matière colorante en plus grande quantité. Le composé bleu est formé de 1 atome d'oxyde molybdique (17 pour cent), uni à 4 atomes (83 pour cent) d'acide molybdique; c'est un himolybdate molybdique = $\ddot{M}o \ddot{M}o^4$.

L'acide molybdique paraît encore se combiner avec une plus grande proportion d'oxyde. Lorsqu'on précipite, par l'ammoniaque caustique, l'oxyde molybdique d'une dissolution saline bleue, qui contient un excès de cet oxyde, on obtient un précipité vert sale, qui peut être lavé avec une dissolution de sel ammoniac, mais qui est décomposé par l'eau pure; de telle manière que celle-ci enlève du molybdate molybdique, tandis que l'hydrate reste avec sa couleur naturelle. En faisant digérer, dans un vase hermétiquement fermé, un mélange d'acide molybdique, de molybdène et d'eau, on obtient d'abord une liqueur bleue, qui devient verte après une digestion de plusieurs jours, et ne subit plus alors de changement. Cette liqueur paraît être une dissolution de la combinaison mentionnée, avec moins d'acide, et qui contient alors 1 atome d'oxyde et 2 atomes d'acide, c'est-à-dire, du molybdate molybdique neutre, = $\ddot{M}o \ddot{M}o^2$, et qui probablement s'obtient le mieux en versant goutte à goutte du molybdate potassique neutre ($\ddot{K} \ddot{M}o$) dans une solution d'un molybdite également neutre, ou dans une solution de chlorure molybdique. Lorsqu'on ajoute un alcali à la liqueur, celle-ci devient d'un jaune pur, mais il ne se précipite rien, la quantité de sel qui s'y trouve n'étant pas suffisante pour précipiter l'hydrate molybdique dissous. Quand on mêle la liqueur verte avec du sel ammoniac en poudre, la combinaison verte se précipite. Le même sel, versé dans la liqueur jaune contenant de l'ammoniaque, en précipite également la combinaison verte, malgré la présence de l'alcali.

Sulfures de molybdène. On connaît trois degrés de sulfuration de molybdène : un sulfure et deux sulfides.

1° *Bisulfure molybdique.* Il se rencontre, dans le règne minéral,

sous le nom vulgaire de *molybdène*. On le trouve assez souvent dans le granit, mais rarement en quantité un peu considérable. Il existe sur un grand nombre de points en Suède, et on l'a même trouvé dans l'enceinte de Stockholm. Il forme des masses cristallines d'un gris plombé, douées de l'éclat métallique, et composées de lames flexibles. Il est gras au toucher, et peut servir pour écrire sur le papier comme le graphite; mais sur la porcelaine il laisse des traits d'un vert foncé. Son poids spécifique est de 4,138 à 4,569. Chauffé dans des vaisseaux fermés, il n'entre point en fusion, et n'est point altéré à une température très-élevée. L'acide sulfurique bouillant le dissout avec dégagement d'acide sulfureux, et la liqueur se colore en bleu. L'acide nitrique l'oxyde facilement sans le dissoudre, tandis que l'eau régale le dissout. Il est très-peu attaqué par l'ébullition avec de la potasse caustique; mais, en le faisant fondre avec cet alcali, il donne naissance à une combinaison qui se dissout dans l'eau, et qui forme avec celle-ci une dissolution brune; mais alors la proportion entre le soufre et le métal n'est plus la même.

Le sulfure molybdique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Molybdène	59,80	1
Soufre	40,20	: 2

Poids atomique, = 1000,85; formule, = MoS^2 ou Mo . Il est probable que le molybdène forme aussi un sulfure simple, = MoS ou Mo , et qu'on puisse l'obtenir en décomposant un molybdite par le sulfure hydrique; mais ceci n'a pas encore été examiné.

2° *Sulfide molybdique*. On le prépare en décomposant la dissolution concentrée d'un molybdate par le gaz sulfure hydrique, et précipitant ensuite la liqueur par un excès d'acide. On obtient un précipité brun foncé, presque noir, qui devient tout à fait noir par la dessiccation, et en même temps un peu acide. Sur la porcelaine il forme un ton brun noirâtre. Par la distillation, il donne du soufre, et se transforme en bisulfure de molybdène. Peu soluble dans les alcalis caustiques, il se dissout plus facilement dans le monosulfure potassique ou dans les sulphydrates; mais la dissolution s'opère lentement sans le secours de la chaleur. On peut se procurer ce degré de sulfuration en dissolvant l'acide molybdique dans un sulphydrate, et précipitant la dissolution par un acide; mais alors le sulfide est souvent mêlé avec du soufre ou avec de

l'acide molybdique. La dissolution d'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique donne, avec le gaz sulfide hydrique, du soufre et une liqueur bleue, qui devient ensuite verte, et finit par laisser déposer du sulfure de molybdène ordinaire de couleur grise. Le gaz sulfide hydrique, mis en contact avec l'acide molybdique humide, le rend d'abord bleu, ensuite noir.

Le sulfide molybdique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Molybdène	49,79	1
Soufre	50,21	3

Poids atomique, = 1202,015; formule, = MoS^3 ou $\overset{111}{\text{Mo}}$.

Persulfide molybdique. Pour l'obtenir, on prépare une solution de sulfomolybdate potassique (dissolution de sulfide molybdique dans du sulfure potassique), et on la sature exactement de sulfure molybdique, ou mieux encore on met un excès de ce dernier, et on fait bouillir le tout longtemps avec de l'eau; la dissolution se trouble, et il se dépose une poudre noire, que l'on lave sur un filtre avec de l'eau froide, jusqu'à ce qu'en mêlant la liqueur qui passe avec de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité coloré en rouge, et non en noir brunâtre. On verse alors de l'eau bouillante sur la masse contenue dans le filtre; cette eau prend une teinte rouge foncée, et quand elle ne dissout plus rien, on verse un excès d'acide chlorhydrique dans la liqueur. On obtient ainsi un précipité volumineux, rouge foncé, translucide, que l'on lave sur un filtre. C'est du persulfide molybdique, qui diminue beaucoup de volume par la dessiccation, prend de l'éclat métallique, devient gris, et donne une poudre d'un brun cannelle. La formation de ce sulfide est due à ce que, par l'ébullition, il se produit dans la liqueur un sel peu soluble, qui se trouve à un plus haut degré de sulfuration (un hypersulfomolybdate), et du sulfure molybdique gris, composés qui se précipitent en même temps; l'eau froide ne dissout que très-peu, ou ne dissout point du sel précipité; mais ce sel est très-soluble dans l'eau bouillante, et l'acide en précipite le sulfide.

Le persulfide molybdique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Molybdène	42,65	1
Soufre	57,35	4

Poids atomique, = 1903,18; formule, = MoS^4 ou $\overset{111}{\text{Mo}}$.

Dans les trois sulfures de molybdène, les quantités de soufre sont entre elles comme les nombres 2, 3 et 4. Les deux derniers forment des sels particuliers avec les sulfobases. Les combinaisons du molybdène avec les *corps halogènes* seront décrites parmi les sels haloides de ce métal.

Jusqu'à présent on n'a pas fait usage du molybdène dans les arts. *C. G. Gmelin* a trouvé qu'il agit comme poison sur les animaux vivants, quoique à un faible degré.

8. Tungstène (*wolframium*).

Le tungstène se rencontre dans plusieurs minéraux, principalement dans le *schwerstein* (*tungsten*), qui est un tungstate calcique, et dans le *wolfram*, qui est un tungstate double ferreux et manganéux. *Scheele*, en examinant le premier de ces minéraux, découvrit qu'il renferme un acide particulier, auquel il donna le nom d'*acide tungstique*; *Bergmann* présuma que c'était un acide métallique; enfin, les frères d'*Elhujart* le réduisirent à l'état d'un métal qui reçut d'abord le nom de *tungstène*, puis celui de *wolfram*, d'après le nom allemand du minéral dans lequel d'*Elhujart* l'avait trouvé (1).

A l'instar du chrome et du molybdène, le tungstène est facilement réductible de ses oxydes; mais, en raison de sa grande difficulté de fondre, il exige, pendant sa réduction, une chaleur extrêmement violente pour prendre la forme de grains fondus. Au chalumeau, on l'obtient de la même manière que le molybdène, à l'état de poudre d'un gris d'acier. L'acide tungstique se réduit à une température suffisamment élevée, quand on fait passer sur cet acide du gaz hydrogène desséché au moyen du chlorure calcique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau. Dans cette opération, la température n'a pas besoin d'excéder celle que des vases de verre peuvent supporter. On obtient alors le métal sous forme d'une poudre pesante, d'un gris foncé, susceptible de prendre, par le frottement, un aspect métallique gris de fer. Si, au lieu d'employer l'acide tungstique pour opérer cette réduction, on se

(1) Quelques chimistes l'ont appelé *scheelium*, en l'honneur de *Scheele*; mais cette dénomination convient moins à la langue suédoise, et l'immortalité de notre compatriote n'a pas besoin de ce témoignage. J'ai donc préféré conserver le nom de *wolfram*, et en français celui de *tungstène*.

sert de surtungstate potassique, l'excès d'acide est facilement réduit par l'hydrogène; et en enlevant le sel neutre par l'eau, le métal qui reste a une couleur plus claire et plus d'éclat que quand on emploie l'acide seul, ce qui tient certainement à ce que le sel neutre agit à la manière d'un flux. En traitant une dissolution de tungstate ammonique par le zinc, *Klaproth* a précipité le tungstène sous forme d'une poudre noire. Le métal aggloméré qu'on obtient par la réduction au moyen du charbon, a la couleur et l'éclat du fer. Il est si dur, que la lime l'attaque à peine. Il est aigre, à cassure cristalline, et plus difficile à fondre que le manganèse. Il ne jouit pas de la propriété magnétique. L'air ne l'altère pas. Après l'or et le platine, c'est le plus pesant de tous les métaux; sa densité est de 17,22 à 17,6. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, de 0,03636; d'après *Dulong* et *Petit*, 0,035. A une haute température, il s'oxyde aisément, et prend une couleur jaune ou brune, douée de l'éclat métallique. Chauffé au rouge, à l'état pulvérulent, il s'enflamme et brûle.

L'atome de tungstène pèse 1183,00; il est représenté par W.

Combinaisons du tungstène avec l'oxygène. On connaît au tungstène deux degrés d'oxydation : un oxyde et un acide.

1° *Oxyde tungstique.* On l'obtient en faisant passer du gaz hydrogène sur de l'acide tungstique, dans un tube légèrement rouge. Dans cette opération, l'acide devient d'abord bleu, puis brun; il est même réduit à l'état métallique si l'on élève trop la température. Le procédé le plus sûr pour obtenir cet oxyde, et celui qui en donne le plus, consiste, d'après *Wöhler*, à réduire du wolfram en poudre fine, à le mêler avec le double de carbonate potassique, et à fondre le mélange dans un creuset de platine. On fait dissoudre la masse fondue dans l'eau bouillante, on filtre la liqueur pour la séparer des oxydes métalliques non dissous, on y verse une dissolution d'une partie un tiers de sel ammoniac, et, après avoir évaporé le mélange jusqu'à siccité, on chauffe la masse saline, dans un creuset de Hesse, jusqu'au rouge. Dans cette opération, il se forme du chlorure potassique et du tungstate ammonique; ce dernier se décompose par l'effet de la chaleur, de manière à donner naissance à de l'eau, à du gaz nitrogène et à de l'oxyde tungstique, lequel, étant entouré de chlorure potassique fondu, ne peut pas, passer à un plus haut degré d'oxydation. On dissout la masse saline dans l'eau, et on fait digérer le résidu avec

une faible lessive de potasse caustique, pour enlever l'acide non réduit qui pourrait s'y trouver. On lave bien l'oxyde et on le dessèche. Il est alors à l'état d'une poudre presque aussi noire que du charbon.

Bien que l'acide tungstique soit réduit, par la calcination, à l'état métallique, on peut cependant le réduire à l'état d'oxyde, en le chauffant dans un courant de gaz hydrogène jusqu'au rouge sombre commençant, et en le maintenant à cette température tant qu'il se forme de l'eau. L'oxyde réduit par le gaz hydrogène est brun; on peut l'avoir sous forme cristalline et doué de l'éclat métallique, quand on emploie, pour opérer la réduction, de l'acide tungstique cristallisé, tel qu'on l'obtient par la décomposition du tungstate ammoniac cristallisé dans un vase ouvert. L'oxyde donne alors, par la pression, un reflet couleur de cuivre foncé. *Wöhler* a fait voir qu'on peut l'obtenir aussi, par la voie humide, en paillettes brillantes de couleur rouge cuivrée; à cet effet, il faut verser de l'acide chlorhydrique étendu sur de l'acide tungstique, et mettre du zinc dans la liqueur; alors l'acide tungstique se transforme peu à peu en oxyde. Mais, préparé par ce moyen, l'oxyde tungstique ne tarde pas à repasser à l'état d'acide, même au milieu de la liqueur; et on ne saurait le recueillir sur un filtre et le faire dessécher, sans qu'il absorbe à l'instant même de l'oxygène. On l'obtient par la voie humide, en mêlant le chlorure tungstique avec l'eau: celui-ci se décompose, il se dissout de l'acide chlorhydrique dans la liqueur, et de l'oxyde tungstique se dépose sous forme d'un précipité d'un beau brun violet, qui est peu stable. Évidemment il y a ici, comme pour l'oxyde de chrome, deux modifications isomériques, dont l'une, après avoir été exposée à une température élevée, est indifférente, tandis que l'autre est extrêmement avide d'entrer dans des combinaisons. Il est probable que le tungstène, aussi bien que le molybdène, ont différents états allotropiques, dans lesquels ils imitent les modifications α et β du silicium et du chrome. L'oxyde préparé par la voie sèche, au contraire, se conserve sans altération. Chauffé, il prend feu bien au-dessous du rouge, brûle comme de l'amadou, et se convertit en acide tungstique. Il ne forme pas de sels avec les acides; au moins on n'en connaît point. En le faisant digérer avec une dissolution concentrée d'hydrate potassique, il se dissout avec dégagement de gaz hydrogène et formation de tungstate potassique.

Wöhler a découvert une combinaison très-intéressante de cet oxyde avec la soude, que l'on obtient en faisant dissoudre, dans du tungstate sodique fondant, autant d'acide tungstique qu'il peut en prendre; et réduisant cette masse à la chaleur rouge par le gaz hydrogène. Après avoir dissous dans l'eau le tungstate neutre non décomposé, la nouvelle combinaison reste sous forme de cubes réguliers et d'écaillés jaunes d'or, ayant l'éclat métallique, et une ressemblance frappante avec l'or. Ce composé jouit d'une stabilité remarquable; ni l'eau régale, ni l'acide nitrique ou sulfurique, ni les dissolutions alcalines, ne le décomposent. L'acide fluorhydrique seul le dissout. Le gaz oxygène, le soufre et le chlore le décomposent, par la voie sèche, à une température élevée. On ne peut pas le préparer en traitant immédiatement la soude par l'oxyde tungstique; et il a été impossible de produire une combinaison correspondante avec la potasse ou avec une des terres alcalines. C'est certainement quelque chose d'insolite de voir un composé alcalin résister avec tant de force à l'action des acides les plus puissants, et un oxyde qui, dans d'autres circonstances, se suroxyde si facilement, résister, par la voie humide, à l'acide nitrique et au chlore. C'est là le même mode d'action que nous retrouvons dans différents silicates alcalins, par exemple, le feldspath, le leucite, etc.; et probablement dans les deux cas il repose sur la même cause: le radical de l'oxyde électronégatif se trouve dans un état allotropique, où tout est indifférent à l'égard des réactifs, et d'où il ne revient que par l'influence de réactifs énergiques et à une température élevée.

Au reste, ce composé montre que l'oxyde tungstique possède la propriété constante de s'unir comme un faible acide aux bases, ce qui est en outre confirmé par le composé naturel d'où le tungstène tire son nom, et qui est formé d'oxyde ferreux et d'oxyde manganéux, unis à l'oxyde tungstique. Envisagé sous ce rapport, l'oxyde tungstique est un acide, et il doit recevoir le nom d'*acide tungsteux*.

L'oxyde tungstique ou l'acide tungsteux a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Tungstène	85,54	1
Oxygène	14,46	2

Poids atomique, = 1383,0; formule, = WO^2 ou $\ddot{\text{W}}$. La capacité de saturation est = 7,23, ou la moitié de l'oxygène qu'il renferme;

c'est à ce degré de saturation qu'il se trouve uni, dans le minéral wolfram, aux oxydes ferreux et manganoux. Mais dans la combinaison sodique précédemment indiquée, combinaison qui, d'après *Wöhler*, est formée de 12,4 pour cent de soude et de 87,6 pour cent d'acide tungstéux, la capacité de saturation n'est que $\frac{1}{4}$ de l'oxygène qu'elle renferme; c'est du bitungstite sodique, $= \text{Na}\ddot{\text{W}}^2$.

2° *Acide tungstique*. On l'obtient en brûlant, dans des vases ouverts, l'oxyde tungstique préparé d'après le procédé de *Wöhler*. Le minéral wolfram est, en général, la matière avec laquelle on prépare le tungstène métallique et l'acide tungstique. A cet effet, on le réduit en une poudre fine, qu'on mêle avec son poids de carbonate potassique et avec moitié son poids de nitre, et on fait fondre le mélange à la chaleur rouge. L'acide tungstéux se sur-oxyde et passe à l'état d'acide tungstique, qui s'unit à l'alcali, tandis que les oxydes ferreux et manganoux passent à l'état d'oxydes ferrique et manganique. On dissout ensuite le tungstate alcalin dans l'eau, où les oxydes restent non dissous. La coloration de la liqueur, si elle en a, tient à un des acides du manganèse, que, par l'addition d'un peu d'alcool et par l'ébullition, on réduit facilement à l'état d'hydrate d'oxyde manganique, qui se précipite. Ce serait chose facile de précipiter l'acide tungstique de cette dissolution par un acide plus fort; mais l'acide tungstique entraînerait, en se précipitant, un peu d'alcali sous forme d'un sel très-acide, d'où l'on ne pourrait pas le retirer sûrement. Il vaut donc mieux saturer l'excès d'alcali par l'acide nitrique, et précipiter ensuite l'acide tungstique par le nitrate mercurieux; on lave bien le précipité, on le dessèche, et on le calcine dans un creuset de platine: la base se décompose et se volatilise, tandis que l'acide reste pur. On peut aussi faire arriver du gaz sulfide hydrique jusqu'à saturation complète dans la dissolution de tungstate potassique: le tungstate se convertit en sulfo-tungstate potassique. La dissolution est filtrée après qu'elle s'est troublée, et le sulfide tungstique en est précipité par un acide. Il est lavé à l'eau mêlée d'un peu d'acide nitrique (car il est un peu soluble dans l'eau pure, propriété qu'il partage avec les sulfures d'arsenic et de molybdène, lorsqu'ils sont préparés par la voie humide); puis il est desséché et grillé à une douce chaleur. L'acide restant retient opiniâtrément de l'acide sulfurique, qui ne

saurait être enlevé avec une exactitude complète que lorsqu'on jette, dans le creuset où s'opère la calcination, un morceau de carbonate ammonique, et qu'on y met le couvercle; de cette manière, l'acide devient incandescent dans le gaz de carbonate ammonique, et l'acide sulfurique est éliminé. Si l'on ôte ensuite le couvercle, on trouve que l'acide a pris d'ordinaire une faible teinte brune, suite d'une réduction partielle à l'état d'oxyde; mais cet oxyde ne tarde pas à se changer de nouveau en acide.

Si l'on a à sa disposition du tungstein (tungstate calcaïque naturel), on n'a qu'à le réduire en une poudre fine, qu'on fait digérer dans de l'acide nitrique étendu; celui-ci enlève la chaux, et l'acide tungstique reste sous forme d'une poudre d'un beau jaune, qu'on lave et qu'on dissout dans l'ammoniaque à chaud, pour éliminer des traces de minéral qui pourraient avoir échappé à la décomposition. Par l'évaporation de la solution filtrée, on obtient le tungstate ammonique cristallisé, qui, étant calciné à l'air, laisse l'acide d'un jaune pur. Soumis à une forte chaleur, il devient d'un vert foncé, sans changer de poids; il prend aussi une teinte verte quand on l'expose pendant quelque temps à l'action immédiate des rayons solaires. Son poids spécifique est de 6,12. L'eau ne le dissout pas; mais il est très-soluble dans les alcalis caustiques.

D'après *Anthon*, on obtient l'acide tungstique hydraté lorsqu'on soumet à la chaleur une dissolution très-étendue de tungstate alcalin, et qu'on la sursature avec de l'acide nitrique chaud également étendu. Il ne se forme pas de précipité immédiatement, mais par le refroidissement il se sépare une masse gélatineuse; on la jette sur un filtre, on la lave avec un peu d'eau, et on la dessèche sur du papier brouillard. Cette masse se contracte, devient d'un jaune gris, brillante et opaque. Si elle n'est pas pure, elle devient plus foncée par la dessiccation, et même noire. Dans cet état, l'acide est un peu soluble dans l'eau: 1000 parties de celle-ci, à la température ordinaire, dissolvent 3 à 5 parties d'acide tungstique, et 33 $\frac{1}{3}$ parties, à la température de l'ébullition. L'acide gélatineux hydraté, qu'on laisse sous l'eau, ne tarde pas, dit-on, à bleuir, en même temps que l'eau devient violette, ce qui semble, dans ces expériences, dénoter la présence d'un corps étranger réductif. L'addition d'un peu de chlore enlève la couleur.

L'acide tungstique s'unit, comme l'acide molybdique, à d'autres acides, et joue, dans ces combinaisons, le rôle d'une base.

Nous dirons, à l'histoire des sels de tungstène, tout ce que l'on en sait.

L'acide tungstique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Tungstène.	79,77	1
Oxygène.	20,23	3

Poids atomique, = 1483,0; formule, = WO^3 ou $\ddot{\text{W}}$. Sa capacité de saturation est 6,74, ou $\frac{1}{3}$ de l'oxygène qu'il renferme. Il forme des sels neutres, basiques et acides. L'acide gélatineux hydraté se compose, suivant *Anthou*, de 86,83 d'acide et 13,17 eau; formule, = $\text{H}^1\ddot{\text{W}}$.

Tungstate tungstique. Quand l'acide tungstique subit une réduction partielle, il devient bleu, comme l'acide molybdique : c'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on met du zinc dans une liqueur acide contenant de l'acide tungstique, ou qu'on fait passer du gaz hydrogène, à une douce chaleur, sur de l'acide tungstique, ou bien lorsqu'on décompose dans une cornue du tungstate ammoniacal par la distillation. Dans ce dernier cas, on obtient une poudre d'un beau bleu indigo, qui est du tungstate tungstique. A l'air libre, il brûle et se convertit en acide, sans augmenter beaucoup de poids. La potasse caustique le dissout lentement sans résidu, et avec formation de tungstate potassique, l'oxyde tungstique étant oxydé, aux dépens de l'air, en présence de l'alcali. Il est difficile d'obtenir le composé bleu exempt d'un excès d'acide. *Malaguti* prétend l'avoir obtenu en chauffant l'acide dans un vase convenable, au-dessus de la flamme d'une simple lampe à alcool, jusqu'à une température voisine du rouge, pendant qu'on y faisait arriver du gaz hydrogène tant qu'il se formait de l'eau. Le produit ainsi obtenu était d'une composition constante; il renfermait 48,26 pour cent d'oxyde, et 51,74 pour cent d'acide, ce qui correspond à un atome de chaque élément, = $\ddot{\text{W}}\ddot{\text{W}}$.

Il existe probablement encore une autre combinaison ayant une couleur verte, et dans laquelle l'oxyde est uni à 2, ou peut-être à 4 atomes d'acide. Il faudrait essayer de mêler intimement ensemble des atomes égaux de chlorure tungstique brun et de tungstate potassique neutre, aussi bien que de bitungstate potassique, et de traiter ensuite le mélange par l'eau. Probablement on obtiendrait ainsi les combinaisons $\ddot{\text{W}}\ddot{\text{W}}^2$ et $\ddot{\text{W}}\ddot{\text{W}}^4$.

On reconnaît la présence de l'acide tungstique, dans les miné-

raux, à la manière dont ces derniers se comportent au chalumeau avec le phosphate double ammonico-sodique; ce sel dissout l'acide en prenant une couleur jaune, et forme avec lui, au feu de réduction, un verre bleu, dont la nuance est d'une beauté rare. Si, avec l'acide tungstique, il y a de la silice, ou même de l'alumine dissoute dans le verre, il est difficile de produire la couleur bleue; mais elle paraît de suite quand on refond le globule avec un peu d'étain. Si le minéral soumis à l'essai contient du fer, on obtient un verre qui, après qu'on a traité le globule au feu de réduction, devient d'un rouge de sang par le refroidissement, mais qui prend une couleur verte quand on le refond avec de l'étain.

Sulfures de tungstène. Le tungstène se combine en deux proportions avec le soufre, dont l'une correspond à l'oxyde, l'autre à l'acide.

1. *Sulfure tungstique.* On l'obtient en mêlant l'acide tungstique avec six parties de cinabre, tassant le mélange dans un creuset, le couvrant de charbon, puis d'un creuset renversé, et chauffant le tout pendant une demi-heure jusqu'au rouge blanc complet. On peut aussi le préparer en faisant passer de la vapeur de soufre ou du gaz sulfide hydrique sur de l'acide tungstique contenu dans un tube de porcelaine porté au rouge blanc. On l'obtient de la manière la plus facile et la plus simple, en chauffant le sulfide tungstique jusqu'au rouge dans un vase distillatoire. C'est une poudre noire ou noire bleuâtre, très-peu compacte et molle, que l'on peut réduire par la pression en une masse compacte, dont la surface, polie et douée de l'éclat métallique, est d'un gris d'acier.

Le sulfure tungstique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Tungstène.	74,6	1
Soufre.....	25,4	2

Poids atomique, = 1585,33; formule, = WS^2 ou \ddot{W} . Il est très-probable qu'il se combine, à l'état de sulfide tungsteux, avec les sulfobases.

2. *Sulfide tungstique.* On l'obtient en dissolvant l'acide tungstique dans un sulphydrate, précipitant la dissolution par un acide mis en excès, lavant le précipité et le faisant dessécher. Ce sulfide est d'une couleur brune hépatique, devient noir par la dessiccation, et reprend, par la trituration, sa couleur primitive. Il est soluble dans l'eau; de sorte que sa quantité diminue continuelle-

ment pendant le lavage, et que les eaux qui en proviennent sont jaunes. L'eau bouillante le dissout en quantité assez considérable, et prend une teinte jaune brunâtre; en ajoutant du sel ammoniac ou un acide à cette dissolution, la majeure partie du sulfide est précipitée. Cependant, les acides ne le rendent pas parfaitement insoluble; et lors même qu'on le lave avec de l'eau acidulée, celle-ci passe toujours jaune à travers le filtre. Bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il se contracte et devient d'un noir bleuâtre; mais il ne perd rien de sa solubilité dans l'eau pure. Quand on fait évaporer une dissolution de sulfide tungstique dans l'eau bouillante, la liqueur se concentre de plus en plus, finit par se troubler, et dépose sur les bords du vase une masse jaune transparente, dont le centre devient d'un noir brunâtre, qui se fendille par la dessiccation complète, et se convertit en une poudre grossière, moins soluble dans l'eau qu'auparavant. En faisant bouillir le sulfide tungstique dans une cornue avec de l'eau, il se dégage du gaz sulfide hydrique, mais en quantité si faible, qu'on ne peut pas l'attribuer à une combinaison du sulfide hydrique avec le sulfide tungstique. Il est probable, au contraire, que ce gaz résulte de l'oxydation du métal aux dépens de l'eau, et que cette oxydation est due à la tendance qu'a l'acide tungstique de se combiner avec le sulfide tungstique. En effet, il paraît exister un semblable composé; car quand on mêle un oxytungstate avec un sulfotungstate, et qu'on en décompose un peu à l'aide d'un acide, le précipité contient de l'acide et du sulfide, quoique la liqueur renferme encore beaucoup de sulfosel non décomposé. La couleur du précipité est plus pâle que celle du sulfide seul; elle tire un peu sur le rougeâtre, et ne devient pas plus foncée par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique.

Le sulfide tungstique, soumis à la distillation, donne d'abord un peu d'eau et du gaz sulfide hydrique; mais ensuite il passe du soufre, et il reste du sulfure tungstique. Il se dissout lentement dans l'ammoniaque et dans les alcalis caustiques fixes; les dissolutions, même quand elles contiennent un excès d'alcali, sont d'un brun foncé, et n'acquièrent jamais la teinte pure des sulfotungstates qu'on obtient par les oxysels au moyen du gaz sulfide hydrique. Les carbonates alcalins dissolvent le sulfide tungstique à froid, prennent une couleur brune, et se transforment en bicarbonates; il ne se dégage de l'acide carbonique que par l'ébulli-

tion. Les sulfhydrates qu'on fait digérer avec ce sulfide en sont décomposés.

Le sulfide tungstique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Tungstène.	66,22	1
Soufre.....	33,78	3

Poids atomique, = 1786,495; formule, = WS³ ou $\overset{\text{W}}{\text{W}}$.

On n'est pas encore parvenu à obtenir une combinaison de tungstène analogue au persulfide molybdique.

Le *phosphure tungstique* n'a pas été examiné.

Les combinaisons du tungstène avec les corps halogènes seront décrites parmi les sels de ce métal.

On ne sait pas encore comment le tungstène se comporte avec le *carbone*. Il est probable que le métal obtenu par la réduction avec le charbon contient beaucoup de carbone, et le tungstène pur, réuni en grains par la fusion, est encore inconnu. Il est facile d'allier le tungstène avec d'autres métaux; quelques-uns de ces alliages conservent un certain degré de malléabilité, par exemple, ceux que le tungstène forme avec le plomb et le cuivre.

C. G. Gmelin a constaté que le tungstène, même à l'état d'acide, n'exerce aucune action nuisible sur l'économie animale.

9. *Tantale.*

Ce métal a été découvert, en 1802, par *Ekeberg*, qui l'a trouvé dans deux minéraux inconnus jusqu'alors, l'un de Finlande, qu'il appela *tantalite*; l'autre d'Ytterby en Roslagen, auquel il donna le nom d'*yttrotantale*. Dans le tantalite, il est combiné à l'état d'acide avec les oxydes ferreux et manganoux, et dans l'yttrotantale avec l'yttria, l'oxyde ferrique, l'oxyde uranique et l'acide tungstique. Depuis, on a trouvé ces minéraux près de Fahlun; et l'un d'eux, le tantalite, a été découvert aussi en Bavière et en Amérique. Quoi qu'il en soit, on les compte parmi les minéraux les plus rares. *Ekeberg* tira le nom de tantale de la propriété qu'a l'oxyde de ce métal de ne pas se dissoudre dans les acides, par allusion à la fable de Tantale, qui, plongé dans l'eau jusqu'au menton, ne pouvait se désaltérer.

L'année d'avant, un chimiste anglais, *Hatchett*, avait découvert, dans un minéral de la Colombie, un métal particulier, qu'il ap-

pela *colombium*, et dont l'oxyde avait les propriétés d'un acide, chassait l'acide carbonique de sa combinaison avec les alcalis, soit par la voie sèche, soit par la voie humide, et donnait au chalu-meau, avec le sel de phosphore, un verre bleu tirant sur le rouge; propriétés qui n'appartiennent point à l'oxyde tantalique, mais qui dénotent la présence de l'acide tungstique. *Wollaston* prouva ensuite, par des essais sur le minéral examiné par *Hatchett*, que le colombium et le tantale sont le même métal; et comme le tungstène accompagne assez ordinairement le tantale, il est très-probable que l'acide colombique de *Hatchett* était un mélange d'acide tantalique et d'acide tungstique, quoiqu'on assure que *Wollaston* n'a pas pu découvrir la présence du tungstène dans le colombite. *Wöhler* l'a trouvé dans le pyrochlore de la Sibérie et de la Norwége, et *Scheerer* dans l'euxenite et le woëhlerite, deux minéraux de la Norwége.

Le tantale est du nombre des corps dont le charbon ne peut point opérer la réduction complète. *Fkeberg* essaya de le réduire dans des creusets de charbon, et obtint ainsi une masse non métallique, d'un gris brun; les essais que j'ai faits avec MM. *Gahn* et *Eggertz* m'ont conduit au même résultat. Nous pratiquâmes dans un creuset de charbon un trou du diamètre d'un tuyau de plume; nous y tassâmes de l'acide tantalique calciné, et nous l'exposâmes ensuite dans un creuset de Hesse luté, pendant une heure et demie, à un très-violent feu de forge. Le contenu du creuset s'était affaissé en un corps de la forme du trou, et était devenu plus étroit et plus court; au dehors il avait un faible éclat, tirant sur le jaune ou sur le rouge; en dedans il était sans brillant métallique et d'un gris noir. Nous regardâmes cette substance comme du tantale, parce qu'elle était combustible, et que, chauffée au contact de l'air, elle s'oxydait avec dégagement de lumière. Mais ayant essayé, plus tard, de réduire le tantale au moyen du potassium, en me servant pour cela d'un sel analogue à ceux qu'on emploie pour extraire le bore et le silicium, savoir, du fluorure tantalique et potassique, j'ai obtenu un corps doué de propriétés tout à fait différentes, et qui m'a paru être le véritable tantale.

Pour l'obtenir, il faut soumettre le fluorure tantalique et potassique à une douce chaleur, afin de le débarrasser de toute humidité, et le traiter ensuite par le potassium, comme je l'ai dit en parlant du silicium et du zirconium. Le fluorure tantalique se ré-

duit au rouge naissant, avec dégagement de lumière; et, en traitant la masse par l'eau, le fluorure potassique se dissout, et le tantale reste sous forme d'une poudre noire, qu'on lave et qu'on dessèche. Cette poudre ne peut pas être fondue à la température où le verre entre en fusion. Sous le brunissoir, elle prend de l'éclat métallique et une teinte gris de fer. Dans cet état, elle ne conduit presque pas l'électricité. Chauffée à l'air, elle prend feu bien au-dessous du rouge, et brûle sans flamme, mais avec beaucoup de vivacité, en se transformant en acide tantalique; il ne reste point de résidu non brûlé, comme il arrive au bore et au silicium. Les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, et l'eau régale, ont si peu d'action sur lui, que, même après les avoir fait bouillir avec le métal en poudre, les alcalis en précipitent à peine des traces. L'acide fluorhydrique, au contraire, dissout le tantale, avec dégagement de gaz hydrogène, et en s'échauffant beaucoup; la dissolution s'opère plus rapidement encore dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique. La potasse caustique ne dissout pas la poudre de tantale par la voie humide; mais quand on la fait fondre avec cet alcali, le métal s'oxyde, tant aux dépens de l'eau contenue dans l'hydrate, qu'aux dépens de l'acide carbonique quand on emploie le carbonate.

Le tantale pulvérulent, réduit par le potassium, étant dépourvu de la propriété de conduire l'électricité, tandis que le sulfure tantalique en jouit, il me vint à l'esprit d'examiner la croûte jaunâtre qui couvre la matière agglomérée obtenue dans le creuset de charbon. Je trouvai alors que l'acide tantalique, comme l'acide chromique et comme l'acide titanique, n'est réduit qu'à la surface extrême, où il est en contact immédiat avec le charbon; et que cette croûte jaunâtre, d'un aspect légèrement métallique, est du tantale. Celui-ci conduit l'électricité aussi bien que tout autre métal, propriété que ne possède pas l'oxyde gris qui se trouve sous cette croûte. Frotté avec une agate polie, il acquiert plus d'éclat; mais sa couleur tire sur le gris de fer. L'acide fluorhydrique le dissout avec dégagement de gaz hydrogène, et en laissant l'oxyde tantalique qui s'y trouve mêlé. Plusieurs circonstances semblent démontrer que le tantale, tout comme le chrome, a plusieurs modifications allotropiques différentes. Nous ferons connaître plus bas, dans les composés tantaliques, des états isomériques qui semblent reposer sur des conditions allotropiques différentes du radical.

L'atome du tantale pèse 1153,715, et est représenté par Ta.
L'atome double, Ta₂, pèse 2307,430.

Le tantale a deux degrés d'oxydation, un oxyde et un acide.

1° *Acide tantaleux, oxyde tantalique.* Il mérite le premier nom de préférence, parce qu'on en connaît bien des combinaisons avec des bases, mais non avec des acides. On l'obtient en mettant, comme je viens de le dire, l'oxyde tantalique dans un creuset de charbon, et l'exposant, pendant une heure et demie, à l'action d'un feu de forge. L'acide change alors d'aspect, et s'affaisse en un corps compact non métallique, qui est de l'oxyde tantalique, à l'exception de la croûte très-mince de métal. L'oxyde préparé par ce moyen est trop poreux pour qu'on puisse déterminer son poids spécifique. Il est d'un gris foncé; et lorsqu'on le frotte rudement avec le brunissoir ou avec de la sanguine, il prend un éclat semblable à celui du fer; la même chose arrive quand on le passe sur une pierre à aiguiser fine. Quand on l'humecte immédiatement après la préparation, il répand ordinairement une odeur de gaz hydrogène, semblable à celle qui se dégage du manganèse humide. Cette propriété ne semble pas lui appartenir, mais paraît provenir d'un petit reste de manganèse, métal qui entre dans la composition du tantalite, et dont le tantale ne paraît pas pouvoir être débarrassé totalement. L'acide tantaleux est réduit, par la trituration, en une poudre d'un brun foncé, sans aucun brillant métallique; ses particules les plus déliées sont si dures, qu'elles rayent le verre. Aucun acide ne le dissout, ni l'eau régale, ni l'acide fluorhydrique mêlé d'acide nitrique; mais quand on le fait fondre avec de l'hydrate potassique, il s'oxyde et se combine avec l'alcali. Il détone avec le nitre. Chauffé à l'air libre jusqu'au rouge naissant, il brûle lentement et se transforme en une poudre d'un gris clair, dont la couleur est inégale. Il ne peut pas être oxydé complètement de cette manière. Cet acide se rencontre à Kimito, en Finlande, dans une espèce particulière de tantalite, qui se distingue des autres en ce que son poids spécifique est plus grand (savoir, 7,9), et en ce qu'il donne, par la trituration, une poudre de couleur cannelle. C'est du tantalite ferreux et manganeux.

L'acide tantaleux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Tantale.	92,08	2
Oxygène.....	7,92	2

Poids d'équivalent, = 2507,43; formule, = TaO^2 ou $\text{T}^{\ddot{}}$. Comme on n'a pas de donnée certaine pour déterminer si l'acide tantaleux contient deux ou un atome de tantale pour 2 atomes d'oxygène, on a admis, pour justifier la supposition d'un atome double comme radical, que si son poids représentait le poids d'un seul atome de tantale, le poids atomique de cet élément dépasserait environ de 1000 le poids des poids atomiques les plus élevés, ce qui n'est pas très-vraisemblable. A en juger d'après la composition du tantalite ferreux et manganeux, la capacité de saturation de l'acide tantaleux est = 3,99, ou la moitié de l'oxygène qu'il renferme. Cependant, il serait encore possible que ce composé fût formé de 1 atome de base et de 2 atomes d'acide tantaleux; dans ce cas, celui-ci serait = $\text{T}^{\dot{}}$, ayant un poids atomique de 1253,715. L'expérience fera voir ultérieurement ce qu'il y a là de plus exact.

2° *Acide tantalique*. On l'obtient dans deux états isomériques, que nous distinguerons, comme d'ordinaire, par *a* et *b*. L'acide tantalique s'obtient en dissolvant le chlorure tantalique sublimé, cristallisé, dans l'eau, et précipitant la solution par du bicarbonate alcalin; on lave le précipité, et on le dessèche à une douce chaleur; c'est l'acide tantalique hydraté.

Il est moins facile de l'obtenir pur, quand on fait fondre du tantalite en poudre avec de l'hydrate potassique et un peu de nitre dans un creuset d'argent. On dissout ensuite la masse saline dans l'eau, on déverse la liqueur alcaline, et on fait bouillir la partie dissoute avec de l'eau; les liqueurs sont ensuite mêlées et filtrées. La solution est saturée par l'acide chlorhydrique, ajouté en faible excès; le précipité est lavé et desséché. Mais comme le tantalite renferme très-fréquemment de l'acide tungstique et de l'oxyde stannique, il arrive que l'acide tantalique en est souillé. On peut obvier à cet inconvénient en faisant fondre avec de l'hydrate potassique l'acide tantalique préalablement purifié, et le traitant de la même manière.

L'acide tantalique hydraté est une poudre d'un blanc laiteux, insipide, inodore, qui rougit le papier de tournesol humide. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et dans plusieurs autres acides; mais il est précipité de ces dissolutions par l'acide sulfurique, ce qui peut être considéré comme une des propriétés caractéristiques de l'acide tantalique. Le précipité donne, par la

calcination, de l'acide sulfurique ; mais il ne devient pas complètement exempt d'acide sulfurique, à moins de le calciner dans une atmosphère de carbonate ammonique, comme nous l'avons dit pour l'acide tungstique. La solution dans l'acide chlorhydrique est jaunie par le tannin de chêne, qui, étant ajouté en plus grande quantité, fait déposer une poudre jaune orange. Le sulfide hydrique n'en précipite rien, et le sulfhydrate alcalin précipite l'acide intact, avec dégagement de sulfide hydrique. Par le cyanure ferroso-potassique on sépare un cyanure ferroso-tantalique jaune.

L'hydrate de l'acide tantalique est aisément dissous par les alcalis caustiques ; et, à la température de l'ébullition, il l'est aussi par le carbonate alcalin, avec élimination d'acide carbonique.

Chauffé à un certain degré de température, l'acide perd de l'eau et devient anhydre. Il a alors un aspect jaune ; mais il redevient blanc par le refroidissement. Dans cet état, il se dissout très-difficilement, tant dans les acides que dans les alcalis. L'acide anhydre, chauffé au rouge commençant, passe, avec production de lumière, à l'état d'acide tantalique, en même temps qu'il acquiert, d'après les expériences de *H. Rose*, un poids spécifique plus élevé. L'acide tantalique a d'abord été préparé par *Wöhler*, de manière à être reconnu pour une modification isomérique particulière.

Acide tantalique. Le meilleur moyen de se procurer cet acide consiste à l'extraire du tantalite par le procédé suivant. On réduit le tantalite en poudre, et on le lave par suspension et décantation, pour séparer la poudre la plus fine du reste. On mêle ensuite celle-ci avec six à huit fois son poids de bisulfate potassique, on introduit le mélange dans un creuset de platine, et on le chauffe jusqu'à ce qu'il soit à l'état de fusion rouge, qu'il coule comme une dissolution limpide, et qu'on n'aperçoive plus de poudre au fond du creuset. La masse étant refroidie, on la pulvérise bien et on la fait bouillir avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus rien. L'acide sulfurique libre du bisulfate dissout l'acide tantalique, ainsi que les bases avec lesquelles il était combiné ; mais, en versant de l'eau sur la masse solidifiée, celle-ci dissout les sulfates potassique, ferrique et manganeux, tandis que l'acide tantalique reste non dissous. Cependant, celui-ci n'est pas pur dans cet état. Il renferme une certaine quantité d'oxyde ferrique, d'oxyde stannique et d'acide tungstique ; les deux premiers accompagnent

toujours les minerais de tantale, et le dernier y entre fort souvent. Pour enlever ces corps étrangers, on le lave et on le fait digérer avec du sulfhydrate ammonique, qui dissout l'acide tungstique ainsi que l'oxyde stannique, et convertit l'oxyde ferrique en sulfure; en même temps l'acide tantalique, de blanc qu'il était, devient vert ou noir. On le lave avec de l'eau légèrement chargée de sulfhydrate ammonique, afin que le fer ne puisse pas s'oxyder; puis on y verse de l'acide chlorhydrique concentré, avec lequel on le fait bouillir, jusqu'à ce qu'il ait repris sa couleur blanche. On décante la liqueur acide qui contient le fer, on lave l'acide tantalique à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne rougissent plus le papier de tournesol, et on le fait dessécher. Dans cet état, il se présente sous la forme d'une poudre blanche, et il a la propriété de rougir le papier de tournesol. Quand on le chauffe dans une cornue, il abandonne de l'eau pure, qui n'est nullement acide, et se convertit en acide ^btantalique anhydre; mais en même temps il perd la propriété de rougir le papier de tournesol. Le poids spécifique de l'acide calciné est de 6,5. L'acide aqueux renferme $11 \frac{1}{2}$ pour cent d'eau. Les alcalis caustiques le dissolvent par la voie humide; mais il ne décompose les carbonates alcalins, avec lesquels on le chauffe, qu'à l'aide de la chaleur rouge. L'acide ^btantalique hydraté est dissous, en faible dose, par l'acide sulfurique concentré; l'eau le précipite de cette dissolution, mais le précipité retient avec opiniâtreté une certaine quantité d'acide sulfurique.

L'acide ^btantalique hydraté n'est pas dissous par l'acide nitrique ou chlorhydrique, ni par les acides en général. Cependant, lorsqu'on le fait séjourner sous de l'acide chlorhydrique, celui-ci ne dissout, il est vrai, rien; mais, d'après *Wöhler*, il se produit un composé insoluble, qui se dissout dans l'eau froide, après avoir décanté l'acide. C'est un chlorure, qui se décompose par l'ébullition, pendant qu'il se précipite peu à peu de l'acide ^btantalique hydraté. La dissolution de l'acide ^ctantalique dans l'acide chlorhydrique supporte, au contraire, l'ébullition, sans qu'il s'en sépare rien. L'acide ^btantalique hydraté peut aussi être dissous par l'ébullition avec l'eau, ainsi que par le bioxalate potassique; et la dissolution obtenue donne, par le tannin de chêne et le cyanure ferroso-potassique, les mêmes précipités colorés que la dissolution d'acide ^ctantalique. L'acide hydraté, sur lequel on verse du

tannin de chêne, se combine avec ce dernier et devient d'un jaune orange, sans s'y dissoudre. L'acide tantalique calciné est parfaitement insoluble, tant dans les acides que dans les alcalis. Pour qu'il devienne soluble, il faut le fondre, soit avec de l'hydrate potassique, soit avec du bisulfate potassique, ou le mêler avec de la poudre de charbon, et calciner le mélange dans un courant de gaz chlore sec, afin de le convertir en chloride tantalique.

L'acide tantalique est infusible à la flamme du chalumeau. Il est liquéfié par le borax et le biphosphate sodique en un verre clair incolore; ce verre, étant saturé d'acide tantalique, devient, par le refroidissement, d'un blanc laiteux. Avant que le verre ait atteint ce degré de saturation, il se solidifie en une masse transparente; mais il devient blanc si on le chauffe de nouveau doucement.

L'acide tantalique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Tantale.....	88,49	2
Oxygène.....	11,51	3

Poids atomique, = 2607,43; formule, = TaO^3 ou $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ta}}$. Sa capacité de saturation est = 3,84, ou le $\frac{1}{3}$ de l'oxygène qu'il renferme. L'acide hydraté contient 3 atomes d'eau, unis à 1 atome d'acide tantalique = $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}^3\text{Ta}}$.

Le *tantalate d'oxyde tantalique* s'obtient, d'après *Wöhler*, en plongeant un fragment de zinc dans une dissolution d'acide tantalique par l'acide chlorhydrique. La dissolution devient d'abord bleue, puis d'un rouge foncé limpide. Si on laisse ensuite tomber cette dissolution brune, goutte à goutte, dans de l'ammoniaque caustique, il se forme un précipité brun, qui est, soit du tantalate d'oxyde tantalique, soit de l'acide tantaleux; c'est ce qu'on n'a pu examiner, parce que le précipité s'oxydait pendant le lavage et redevait blanc.

Lorsqu'on verse, sur du sulfate d'acide tantalique lavé et desséché, de l'eau aiguisée d'un peu d'acide chlorhydrique, et qu'on y plonge ensuite un peu de zinc, on voit qu'il se colore en bleu sans se dissoudre, et il ressemble alors parfaitement au tungstate d'oxyde tungstique bleu. Ce composé est évidemment du tantalate d'oxyde tantalique. La dissolution renferme du sulfate zincique. Le tantalate d'oxyde tantalique brun s'obtient aussi, d'après *Wöhler*, en calcinant l'acide tantalique dans un courant de gaz

hydrogène : le composé qui reste a une couleur noire brunâtre. On l'obtient, en outre, en calcinant le "tantalate ammonique dans un vase distillatoire : le produit est alors compact et noir.

Sulfure de tantale. On ne connaît jusqu'à présent qu'une seule combinaison du soufre avec le tantale, le *sulfide tantalique*. La préparation de ce composé est difficile, l'acide tantalique n'étant décomposé à la chaleur rouge ni par le soufre, ni par le sulfide hydrique, ni par le cinabre. Le sulfure de potassium ne le décompose non plus, ni par la voie humide, ni par la voie sèche. Mais si l'on chauffe le tantale jusqu'au rouge naissant dans du soufre gazeux, il s'enflamme, brûle, et se convertit en sulfure. *H. Rose*, qui le premier a obtenu ce composé, le prépara en chauffant l'acide tantalique jusqu'au rouge blanc dans un tube de porcelaine, et y faisant passer du sulfide carbonique. L'opération est fort simple. On place le tube qui contient l'acide dans un fourneau convenable; à l'une de ses extrémités on adapte, au moyen d'un bouchon, une petite cornue, faite avec un morceau de tube de baromètre, dont on a soufflé en boule l'un des bouts, qu'on recourbe ensuite. Cette cornue renferme le sulfide carbonique; et si le tube est disposé de façon que la boule de la cornue se trouve à douze à quinze centimètres de distance de la paroi du fourneau, la chaleur rayonnante de ce dernier suffit pour réduire le sulfide carbonique, avec lenteur et uniformité, à l'état de gaz. L'autre extrémité du tube de porcelaine est munie d'un tube de verre, qui plonge dans l'eau. Pendant l'opération, le sulfide carbonique se décompose; de sorte que le carbone se transforme en gaz oxyde carbonique, et qu'une partie de soufre devient libre, tandis que l'autre se combine avec le métal; mais en même temps il passe beaucoup de sulfide carbonique sans être décomposé. On reconnaît que tout l'acide est converti en sulfure, quand le gaz, qui arrive par le tube dans l'eau, se condense en sulfide carbonique. On enlève alors le tube de verre, on ferme bien celui de porcelaine avec un bouchon de liège, on retire les charbons du fourneau, et on laisse refroidir l'appareil.

Le sulfure tantalique forme une masse grise, grenue, pulvérulente, ayant l'éclat métallique et l'aspect cristallin. Il ressemble beaucoup à la poudre de graphite. On peut le réduire, par la compression, en une masse compacte, qui possède encore plus de brillant. Il est doux au toucher, et bon conducteur de l'électricité.

Chauffé à l'air, il ne s'enflamme qu'au rouge naissant, et le soufre brûle avec une flamme bleue. La cause en est que le tantale seul s'oxyde, tandis que le soufre s'échappe à l'état de gaz et s'enflamme. Le produit de la combustion est de l'acide tantalique, retenant une portion d'acide sulfurique avec tant d'opiniâtreté, qu'on ne peut l'en priver par la simple action de la chaleur rouge; mais l'acide sulfurique s'échappe quand on opère la calcination dans un creuset, dans lequel on place, quand il est rouge, un morceau de carbonate ammoniac pur, à côté de l'acide, et qu'on le couvre ensuite. Il se forme alors dans le creuset une atmosphère de carbonate ammoniac, dans laquelle l'acide sulfurique se volatilise.—Soumis pendant longtemps à l'action du gaz chlore, le sulfure tantalique se combine avec ce gaz, et s'échauffe sans application de chaleur extérieure. A l'aide de la chaleur, la combinaison s'opère encore plus promptement; il se forme du chlorure de soufre et du chlorure de tantale, qui ne se mêlent pas, et restent séparés. Les acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique et fluorhydrique n'attaquent pas le sulfure tantalique; et si, par leur influence, il se dégage une légère odeur de sulfure hydrique, cela tient seulement à la présence de sulfures métalliques étrangers. L'eau régale l'oxyde par l'ébullition, et dissout de l'acide sulfurique, ainsi qu'une petite quantité d'acide tantalique. Un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique le dissout, en laissant un résidu de soufre. La potasse caustique n'attaque pas le sulfure tantalique par la voie humide; mais lorsqu'on les fait fondre ensemble, on obtient, même à une très-douce chaleur, une masse d'un jaune orange, qui conserve cette couleur après le refroidissement. Vue par transparence, ses bords minces paraissent d'un bleu verdâtre foncé. Quand on verse de l'eau sur cette masse, elle noircit de suite; l'eau dissout la potasse caustique (sans prendre la moindre saveur hépatique, si l'air a été convenablement exclu pendant la fusion), et il reste une poudre noire, qui est du sulfure tantalique reproduit par la voie humide. Par la fusion, il se produit du tantalate potassique et du sulfotantalate potassique, qui, au contact de l'eau, est décomposé de nouveau en potasse et en sulfure de tantale. Le sulfure, qui s'est reproduit, s'oxyde en peu d'heures et devient blanc, s'il n'est pas couvert d'une couche de liquide assez épaisse pour empêcher l'accès de l'air.

Le sulfure tantalique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Tantale.....	79,27	2
Soufre.....	20,33	3

Poids atomique, = 2910,925; formule, = TaS^3 ou Ta^{III} .

On conçoit facilement, d'après ce qui précède, qu'il ne peut se combiner avec les sulfobases autrement que par la voie sèche. Il est très-probable que le sulfide tantalique, chauffé avec une quantité exactement convenable de carbonate potassique dans un courant de gaz sulfide hydrique, ou fondu avec du sulfate potassique et de la poudre de charbon, forme un sulfotantalate soluble dans l'eau, d'où le sulfide pourrait être précipité par la voie humide; mais ceci n'a pas encore été examiné.

Les combinaisons du tantale avec l'*hydrogène*, le *nitrogène*, le *phosphore*, le *carbone*, le *bore* et le *silicium*, ne sont pas connues.

Chlorures de tantale. Le tantale forme deux chlorures isomériques; nous appellerons l'un chlorure ^atantalique, et l'autre chlorure ^btantalique.

Le chlorure ^atantalique se prépare, d'après l'indication de *Wöhler*, de la manière suivante: On triture de l'acide ^atantalique intimement avec un peu de sucre de canne, on carbonise le mélange, et on calcine la masse bien brûlée dans un tube par lequel on fait passer un courant de gaz chlore sec: il se forme du gaz oxyde carbonique et du chlorure tantalique; ce dernier se dépose, sous forme de sublimé, aux parties froides du tube. Il se produit ensuite une matière blanche à rayons concentriques, d'un éclat soyeux, qui, tant qu'elle n'est pas atteinte de l'humidité, peut être sublimée intacte, sans fondre préalablement. A l'état de gaz, cette matière est incolore, fume à l'air, se dissout dans l'eau sans altération, et la solution supporte l'ébullition sans laisser déposer de l'acide tantalique. La solution peut être concentrée par l'évaporation; et à un certain degré de concentration il se sépare un corps blanc, qui se redissout par l'addition d'une plus grande quantité d'eau. L'ammoniaque caustique y précipite de l'acide ^atantalique.

Pendant la formation de ce chlorure, on obtient quelquefois une petite quantité du chlorure qui va être décrit; il acquiert par là une teinte jaune et fond partiellement, s'il est de nouveau sublimé, en même temps qu'il forme un gaz jaune.

Chloride tantalique. Le tantale métallique, chauffé dans du gaz chlore pur, s'enflamme et brûle avec vivacité. Il se forme un gaz jaune, d'une couleur semblable à celle du gaz chlore, et qui se condense, sur les parties refroidies de l'appareil, sous forme d'une substance pulvérulente, blanche, tirant un peu sur le jaune, et nullement cristalline. Humectée d'eau, cette substance fait entendre un bruit semblable à celui du fer rougi, elle s'échauffe, et donne naissance à de l'acide tantalique; il se dissout de l'acide chlorhydrique dans l'eau, en même temps qu'un peu d'acide tantalique, qui, par l'évaporation de la liqueur, se sépare dans un état demi-transparent. La couleur jaunâtre du composé ne paraît pas tenir à la présence du fer; car, humectée d'une solution de cyanure ferroso-potassique, elle devient jaunée, mais non pas verdâtre ni brunâtre.

Ces deux chlorides ont évidemment une composition analogue à celle de l'acide tantalique; ils sont formés de $TaCl^3$, parce qu'ils sont décomposés par l'eau en acide tantalique et en acide chlorhydrique. Mais comme il est très-difficile de déterminer le poids atomique du tantale d'après ses combinaisons oxygénées, et que l'analyse des chlorides doit être plus facile à exécuter, cette dernière pourrait être de quelque importance pour déterminer plus exactement le poids atomique du tantale.

Fluorure tantalique. On l'obtient en traitant l'acide tantalique par l'acide fluorhydrique. L'acide tantalique qui a été rougi, et se trouve par conséquent dans un autre état isomérique, ne se dissout pas dans l'acide fluorhydrique, mais il s'y délite et s'empare d'une certaine quantité de fluor. L'acide tantalique aqueux, au contraire, se dissout complètement dans l'acide fluorhydrique; et s'il contient en mélange de la poudre de tantalite qui n'a pas été décomposée, celle-ci reste, sans être attaquée par l'acide fluorhydrique. Le fluorure tantalique se dissout dans l'eau sans la colorer. Abandonnée à l'évaporation spontanée, la dissolution se concentre jusqu'à un certain point, et s'y maintient. Évaporée à + 30 degrés, elle se concentre encore davantage, et l'on finit par obtenir des cristaux qui se dissolvent dans l'eau sans résidu, et qui paraissent être une combinaison d'acide fluorhydrique avec du fluorure tantalique, c'est-à-dire de l'acide *hydrofluotantalique*. Ces cristaux s'effleurissent à l'air en perdant une partie de leur acide, et alors ils ne sont plus complètement solubles dans l'eau.

En évaporant la dissolution acide à une douce chaleur jusqu'à siccité, on obtient une masse d'un blanc d'émail, sans aucune apparence cristalline. Elle est identique, par sa nature, avec les cristaux effleuris, et paraît être du fluorure tantalique, que l'eau décompose en acide hydrofluotantalique, qui se dissout, et en acide tantalique, qui reste. Mais ce dernier retient en combinaison une certaine quantité de fluorure tantalique, dans une proportion qui n'est pas encore connue. Le fluorure tantalique n'est ni décomposé; ni volatilisé par l'action de la chaleur rouge; et il faut l'exposer pendant longtemps à une atmosphère d'ammoniaque, pour qu'il abandonne tout son fluor. L'acide hydrofluotantalique donne naissance à des sels doubles particuliers, qui supportent la chaleur rouge sans être décomposés, mais qui, lorsqu'on redissout leurs cristaux dans l'eau, subissent ordinairement une décomposition telle, que la liqueur devient acide, et qu'il se dépose un sel double insoluble, contenant moins de fluor et plus d'acide tantalique.

Alliages du tantale. On connaît peu de combinaisons du tantale avec d'autres métaux. On parvient à le réduire, par le charbon, en combinaison avec le fer et le manganèse, et peut-être avec d'autres métaux encore. Quand on traite son alliage avec le fer ou le manganèse par l'acide chlorhydrique, le tantale reste sans se dissoudre, et se sépare, à mesure que l'autre métal se dissout, sous forme d'une poudre noire qui contient probablement du charbon.

10. *Titane.*

Ce métal se rencontre dans les terrains primitifs et dans les terrains volcaniques; le titane oxydé constitue plusieurs minéraux, surtout le rutile, qui est de l'acide titanique presque pur, et qui se trouve entre autres à Kæringbricka dans le Wesmanland; il constitue, en outre, diverses espèces de fer titané où il existe à l'état de titanate ferreux, et où l'oxyde titanique est presque pur, et accidentellement mêlé avec de l'oxyde; il se trouve particulièrement à Egersund, en Norwége, en une couche très-puissante.

Le titane a été découvert, en 1791, par un ecclésiastique anglais, *W. Gregor*, à l'occasion de l'analyse d'un sable noir de Ménachan, semblable à de la poudre à canon; il appela ce minéral *ménachanite*, et le corps nouveau *ménachin*. Quand, en 1794, *Klaproth*

examina le rutile (titane oxydé), il trouva que ce minéral contenait un oxyde métallique inconnu, et donna au radical le nom de *titane*. Plus tard on reconnut, par un examen plus approfondi du travail de *Gregor*, que le nouveau métal de *Klaproth* était identique avec le ménachin.

Pour obtenir du titane métallique, il faut mêler l'acide titanique avec un sixième de poudre de charbon, introduire le mélange dans un creuset, et le couvrir de verre pilé; après quoi on lute le creuset comme de coutume, et on l'expose à la plus forte chaleur qu'on puisse produire. Le titane réduit est excessivement difficile à fondre; on l'obtient presque toujours sous forme d'une masse cristalline, brillante, et d'un rouge cuivré. Il est extraordinairement dur, raye le verre, l'acier, même l'agate; il ne se dissout dans aucun acide, à l'exception de l'acide fluorhydrique mêlé avec de l'acide nitrique, et ne s'oxyde au feu qu'au moyen du nitre; l'oxydation a lieu très-lentement et sans détonation, pendant que le gaz oxyde nitrique se dégage de la masse fondue avec effervescence.

Nos connaissances sur ce corps ont été enrichies par un hasard. Pendant le cours de l'année 1822, on trouva, dans l'usine de fer de Merthyr-Tydwil, en Angleterre, au milieu de scories ferrugineuses rassemblées dans le cendrier d'un haut fourneau, de petits cristaux cubiques, rouges et brillants, que l'on prit d'abord pour du sulfure de fer, jusqu'à ce que *Wollaston* reconnut qu'ils étaient du titane métallique pur. Ces cristaux accompagnaient un silicate ferreux fondu, rempli de cavités bulleuses dont ils tapissaient les parois intérieures. Ils étaient très-petits, et formaient des cubes réguliers, dont les plus gros n'avaient pas un millimètre cube. Quelques-uns offraient des échancrures, comme si des fragments cubiques s'en étaient détachés, ainsi qu'on le voit souvent sur le sel marin. Ils rayaient très-sensiblement l'agate. Leur poids spécifique était de 5,3. Traités au chalumeau, ils étaient parfaitement infusibles et perdaient seulement un peu de leur brillant, que le borax leur rendait, en dissolvant ce qui avait été oxydé. Ni le borax ni les carbonates alcalins n'attaquaient les cristaux. Depuis, on a retrouvé ces cristaux de titane dans d'autres hauts fourneaux parmi les scories du cendrier.

Si l'on a à sa disposition une semblable masse scoriforme mêlée de cristaux de titane, on pourra séparer ces derniers d'après la

méthode suivante, indiquée par *Werner* : On broie la masse en petits fragments, mais on ne la réduit pas en poudre, de crainte de détruire les cristaux de titane. On fait ensuite digérer ces fragments avec de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il ne s'y dissolve plus rien, puis on décante la liqueur et on épuise le résidu par l'eau régale : il reste un squelette noir de silicium, dans lequel les cristaux de titane gisent intacts. On triture ensuite ce squelette dans un mortier avec un pilon de bois, et on sépare les parties les plus légères par la suspension. Les parties plus pesantes, formées principalement de cristaux de titane, sont mêlées avec la même quantité de carbonate potassique et sodique, et chauffées jusqu'à la fusion dans un creuset de platine ; on y maintient le mélange tant qu'on voit que la masse fondue dégage du gaz acide carbonique. L'alcali s'unit par là à l'acide silicique sans attaquer le titane. On enlève ensuite l'alcali par l'eau ; on fait digérer les cristaux de titane avec de l'acide chlorhydrique, qui dissout un peu d'oxyde ferrique séparé de l'acide silicique ; enfin, on les lave et on les dessèche. On peut aussi enlever l'acide silicique par l'acide fluorhydrique, sans calcination préalable.

Dans ses recherches sur le chlorure titanique, *H. Rose* découvrit une autre méthode de réduction du titane : elle consiste à chauffer le chlorure titanique ammoniacal dans du gaz ammoniac, méthode qui, par la suite, a été appliquée avec succès pour d'autres métaux. A l'aide d'un appareil convenable, on fait arriver du gaz ammoniac sec dans du chlorure titanique anhydre, jusqu'à ce que celui-ci en soit saturé, et on chauffe la masse saline et solide qui s'est formée jusqu'à ce qu'elle se volatilise. Une partie du sel se sublime, tandis qu'une autre est décomposée ; du gaz acide chlorhydrique et du gaz nitrogène se dégagent, et il reste du titane métallique. Celui-ci est d'un rouge cuivré, brillant, surtout du côté qui regarde le verre. Comme il n'a point été exposé à une haute température, et qu'il est très-divisé, il est combustible à l'air et soluble dans l'eau régale ; il ressemble, sous ce rapport, au silicium, qui perd, par une forte chaleur, tant sa combustibilité à l'air que sa solubilité dans l'acide fluorhydrique. Nous avons donc ici deux états allotropiques, savoir : $Ti\alpha$, qui a été réduit à une température basse par le gaz ammoniac, et $Ti\beta$, réduit à une température plus élevée par du charbon

Dans cet état, le titane peut être obtenu encore d'une autre ma-

nière, mais toujours moins avantageusement; par exemple : lorsqu'on réduit le fluorure titano-potassique ou le chlorure titanique ammoniacal par du potassium, et qu'on lave le métal ainsi obtenu par la réduction. Celui-ci se présente alors sous forme d'une poudre foncée qui prend une nuance rouge par le frottement avec un corps dur, se dissout dans l'eau régale, et se change par la chaleur en acide titanique.

L'atome du titane pèse, d'après *H. Rose*, 303,662, et, d'après *Mosander*, 295,81. Il a pour symbole Ti.

Combinaisons du titane avec l'oxygène. *H. Rose* a soumis ces combinaisons à un examen approfondi : il a fait voir que le plus haut degré d'oxydation du métal, bien loin d'être une base salifiable, comme on l'avait admis jusqu'alors, possède toutes les propriétés d'un acide, et mérite, pour cette raison, le nom d'*acide titanique*. Le titane a encore des degrés d'oxydation inférieurs. En général, le titane imite les rapports de l'étain.

1° *Oxyde titaneux.* On l'obtient en mettant de l'acide titanique, sans le mêler préalablement avec du charbon en poudre, dans un creuset de charbon muni d'une petite cavité pour le recevoir, et l'exposant à la chaleur nécessaire pour le réduire. On obtient de cette manière une masse revêtue d'une croûte brillante, cristalline, de couleur rouge cuivrée; cette croûte est du titane métallique, et renferme dans son intérieur de l'oxyde noir, susceptible de prendre, par une forte pression, une couleur gris de fer légèrement brillante. Cet oxyde est insoluble dans tous les acides, même dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique. Quand on le fait chauffer, revêtu de sa croûte métallique, dans l'acide nitrique, il semble que le métal se dissolve; car, avant même que l'acide entre en ébullition, il s'opère à la surface du titane un dégagement abondant de gaz tellement semblable à celui qui accompagne la dissolution, qu'on pourrait croire qu'il se dissout. Mais, après une ébullition prolongée, le métal n'a subi aucune altération, et l'acide n'en a rien dissous. La cause de ce phénomène est que le métal présente une infinité de petits cristaux, et que les vapeurs d'acide se dégagent beaucoup plus facilement des pointes de ces cristaux que de la surface lisse du verre ou de la surface terreuse de l'oxyde.— Ce corps noir ne s'oxyde que très-difficilement quand on le fait rougir pendant longtemps à l'air libre, et à peine parvient-on à l'oxyder en l'exposant avec du nitre à la

chaleur rouge. Quand on le traite au chalumeau par le phosphate ammonico-sodique, il se dissout sans effervescence et se convertit en un verre noir, rouge foncé ou couleur d'hyacinthe, sans aucun signe de réduction de l'acide phosphorique. Comme on obtient un verre de même couleur quand on dissout l'acide titanique dans le phosphate ammonico-sodique, et qu'on expose la boule fondue au feu de réduction, on est fondé à regarder cette masse noire comme de l'oxyde titaneux, dont la formation, par la voie sèche, tient à ce que l'acide titanique n'a été en contact avec le charbon qu'à la surface extérieure, de manière que c'est seulement là qu'il se réduit complètement.

L'oxyde titaneux n'a pas été analysé. *Berthier* a trouvé que l'acide titanique, traité dans un creuset brasqué, d'après la méthode précédemment indiquée, ne perd pas plus que 6 p. 100 de son poids, ce qui est beaucoup trop peu pour qu'on puisse considérer la matière noire comme de l'oxyde titaneux ou titanique. Il mêla, en conséquence, 100 parties d'acide titanique avec 24 parties de poudre de charbon; il introduisit le mélange dans un creuset brasqué, et l'exposa à une température suffisamment élevée pour la réduction. Il obtint ainsi un corps noir, au reste semblable à celui qui vient d'être décrit; mais les 124 parties de matières employées ne laissèrent que 80 parties de ce corps noir. Si les 44 parties perdues avaient été du gaz oxyde carbonique, celui-ci aurait renfermé 25,13 parties d'oxygène et 18,87 parties de carbone, dont, par conséquent, 5,13 parties seraient restées mêlées avec la masse de titane obtenu. L'oxyde se composerait donc de 74,87 de titane, et de 25,13 d'oxygène, ce qui est une proportion d'oxygène un peu plus grande que celle qui correspond à un atome de chaque élément. Mais ceci s'explique facilement, en admettant que la surface de la masse contenait une pellicule de métal complètement réduit. On peut admettre, d'après cette expérience, que l'oxyde titaneux se compose de 1 atome d'oxygène et de 1 atome de titane $\equiv \text{TiO}$ ou Ti , ce qui, d'après le poids atomique de *Rose*, correspond à 24,773 pour 100 d'oxygène.

2° *L'oxyde titanique* s'obtient lorsqu'on plonge du fer, de l'étain, ou plutôt du zinc, dans une dissolution d'acide titanique par l'acide chlorhydrique. Pour éloigner le gaz hydrogène qui se développe, on munit le flacon d'un tube à dégagement, qui s'op-

pose en même temps à l'accès de l'air. La liqueur se colore d'abord en bleu violet, puis en pourpre foncé; enfin l'oxyde titanique se précipite sous forme d'une poudre violette foncée. Si, à la place d'un des métaux qui viennent d'être indiqués, on emploie du cuivre, un grand excès d'acide chlorhydrique, et un flacon hermétiquement bouché, et qu'on expose celui-ci pendant quelques jours à une température de $+ 40^{\circ} + 50^{\circ}$, le chlorure titanique se réduit à l'état de sesqui-chlorure, avec les mêmes changements de couleur, sans qu'il se précipite de l'oxyde titanique. Mais si l'on verse cette liqueur dans un excès d'ammoniaque caustique, le sesqui-chlorure se décompose et il se précipite de l'oxyde titanique, pendant que du chlorure cuivrique reste en dissolution dans l'ammoniaque. L'oxyde titanique, préparé d'après ces méthodes, ne peut être ni lavé ni desséché, sans s'oxyder en passant à l'état d'acide titanique; mais il se dissout avec une couleur rouge vineuse dans les oxacides, et manifeste ainsi sa propriété de base salifiable. Il s'oxyde cependant très-rapidement dans ces dissolutions; celles-ci se décolorent en très-peu de temps, si l'on n'empêche pas soigneusement l'accès de l'air.

D'après *Berthier*, il est un peu plus stable, obtenu par la voie sèche. Ce chimiste mêla, à cet effet, parties égales d'acide titanique, de carbonate sodique et de soufre, avec de la poudre de charbon représentant $\frac{1}{6}$ du poids de l'acide titanique, et fit fondre le mélange dans un creuset couvert, d'abord à une chaleur modérée, puis à une forte chaleur blanche. La masse refroidie fut pulvérisée et traitée par l'eau, qui se chargea de sulfure sodique, en laissant de l'oxyde titanique mêlé d'un peu de sulfure de titane. Cet oxyde peut être lavé et desséché; il présente alors l'aspect d'une poudre presque noire, qui se dissout en grande partie dans les acides avec une coloration rouge vineuse. — *Kersten* fait fondre l'acide titanique avec du biphosphate potassique; il pulvérise la masse, et la calcine dans un courant de gaz hydrogène jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau. Le composé bleu lavé ainsi obtenu est épuisé par l'eau; il reste une poudre bleue insoluble, qui peut être lavée et desséchée sans se suroxyder. Mais probablement c'est là du phosphate titanique. Il devient blanc par la calcination.

Fuchs a déterminé la quantité de cuivre qui, en se changeant en chlorure, réduit le chlorure titanique en sesquichlorure; et il a

calculé d'après cela la composition de l'oxyde titanique. Cet oxyde contient :

	D'après <i>H. Rose</i> .	D'après <i>Mosander</i> .	
	Centièmes.	Centièmes.	Atomes.
Titane.	66,94	66,356	2
Oxygène.	33,06	33,643	3

Poids atomique, = 907,324 (*Rose*), et 891,62 (*Mosander*); formule, = TiO^3 ou $\frac{3}{2}\text{Ti}$. On l'a considéré comme une combinaison d'acide titanique avec l'acide titaneux; mais, d'un côté, la facilité qu'il a de se combiner avec les acides, et, de l'autre, l'analogie d'après laquelle le titane doit, comme plusieurs autres métaux, posséder un oxyde ainsi composé, semblent démontrer que l'oxyde titanique est un degré d'oxydation particulier.

3° *Acide titanique*. On le rencontre dans la nature à l'état cristallisé. Les minéralogistes l'appellent *rutile*. Les cristaux forment des prismes droits à quatre pans et striés; ils ont une couleur brune jaunâtre, plus rarement rouge de sang, et un grand éclat; ils renferment d'ordinaire une petite quantité de titanate ferreux et manganéux, qui probablement leur donne la couleur qu'ils ont. Quelquefois ils contiennent aussi des traces d'oxyde stannique. Leur poids spécifique est de 4,2; ils rayent le verre, mais sont rayés par le quartz.

Pour extraire du rutile l'acide titanique pur, on procède comme il suit: On réduit le rutile à l'état de poudre très-fine, on sépare, par le lavage à grande eau, les parties les plus fines, et on les mêle avec trois parties de carbonate potassique. On fait fondre le mélange dans un creuset de platine, on lessive la masse avec de l'eau, qui s'empare de l'alcali en excès, et laisse du surtitanate potassique. On filtre la liqueur, et on lave le résidu; dès que les eaux de lavage commencent à passer troubles, on retire le surtitanate du filtre, et on le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré. Après avoir étendu la dissolution avec de l'eau, on y conduit un courant de gaz sulfure hydrique jusqu'à refus; ce réactif précipite souvent du sulfure stannique, qu'on sépare par la filtration. Après quoi on verse la liqueur dans un flacon, on la précipite au moyen de l'ammoniaque caustique, et on bouche le flacon. On peut aussi précipiter la liqueur par un mélange d'ammoniaque et de sulfhydrate ammonique; dans ce cas, l'excès de sulfhydrate dissout l'étain qui peut se trouver dans la liqueur. Le précipité est noir,

et il consiste en un mélange d'acide titanique, de sulfure de fer et de sulfure de manganèse. Dès que le dépôt s'est formé, on décante, au moyen d'un siphon, la liqueur claire, qui doit contenir un excès de sulfhydrate ammonique, reconnaissable à l'odeur. Dans le cas contraire, il faudrait ajouter un excès de ce réactif, et, après avoir agité le mélange, mettre la liqueur se clarifier de nouveau. Le précipité qui reste dans le flacon est arrosé avec une dissolution aqueuse saturée d'acide sulfureux, qui dissout les sulfures métalliques sans absorber la moindre trace d'acide titanique. Mais la liqueur doit contenir un excès d'acide sulfureux, si l'on veut être sûr qu'il ne reste plus de fer ni de manganèse. L'acide titanique est jeté sur un filtre, lavé et séché. Cette méthode, facile pour préparer l'acide titanique exempt de fer, est la même que celle dont on fait usage pour la zircone, et elle a été proposée dans les deux cas par *Berthier*. Ainsi purifié, l'acide titanique est blanc, et conserve cette couleur après la calcination, quoiqu'il paraisse d'un jaune citron tant qu'il est chaud.

Pour extraire l'acide titanique du titane ferreux, qui est la mine la plus répandue de ce métal, *H. Rose* a donné le procédé suivant : On triture ce minéral, on le lave à grande eau pour l'avoir à l'état de poudre très-fine; on mêle exactement cette poudre avec du soufre, et on chauffe le mélange peu à peu, jusqu'au rouge, dans un vase fermé. Il se forme, aux dépens de l'oxyde ferreux, de l'acide sulfureux et du sulfure de fer; il est facile d'enlever ce dernier à l'aide de l'acide chlorhydrique. On lave bien l'acide titanique qui reste, on le dessèche, et on le fait fortement rougir dans un courant de gaz sulfide hydrique. Par ce moyen, les dernières traces d'oxyde ferreux sont transformées en sulfure de fer, et peuvent être extraites complètement par la digestion avec de l'acide chlorhydrique; alors l'acide titanique reste pur.

L'acide titanique, une fois dissous, peut être débarrassé du fer au moyen de l'acide tartrique et du sulfhydrate ammonique, d'après le procédé indiqué à l'article *Zircone* (tom. II, p. 172).

Laugier prescrit de dissoudre dans l'acide chlorhydrique la masse provenant de la fusion du rutilé avec de la potasse, et de précipiter l'acide titanique par l'acide oxalique, ou l'oxalate ammonique. Mais, préparé par ce procédé, l'acide titanique contient toujours un peu de fer; et après avoir été rougi, il conserve après le refroidissement une couleur jaunâtre.

L'acide titanique, obtenu comme nous venons de le dire, est une poudre blanche, insipide, infusible, qui devient d'un beau jaune quand on la fait chauffer, et perd cette couleur pendant le refroidissement. L'acide titanique, mis dans l'infusion de tournesol, rougit la portion de liqueur qu'il absorbe, même quand on l'a exposé à la chaleur rouge. Mais, après avoir été calciné, il est insoluble par la voie humide, et constitue une modification de l'acide titanique, qui paraît avoir pour radical $Ti\beta$. J'ai déjà dit que l'acide titanique, autant qu'il est permis d'en conclure des formes hétérogènes de ses minéraux, a deux modifications isomériques, suivant leurs propriétés chimiques; nous pouvons en distinguer au moins deux, que nous désignerons par *a* et *b*.

L'acide "titanique se retire par divers procédés de l'acide purifié et calciné :

1° En mêlant l'acide calciné avec du charbon, et chauffant le mélange dans un courant de gaz chlore sec, il se produit du gaz oxyde carbonique et du chlorure "titanique, qui distille sous forme liquide, et dont la dissolution aqueuse donne un précipité d'acide "titanique par une addition d'alcali;

2° En traitant l'acide titanique calciné par l'acide sulfurique concentré, et chauffant le mélange doucement au-dessus d'une lampe à alcool, jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique soit évaporé. Le sel refroidi est soluble dans l'eau;

3° En mêlant l'acide titanique avec le double de son poids d'un mélange formé d'atomes égaux de carbonate potassique et de carbonate sodique, et faisant fondre le tout dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide carbonique. Le sel refroidi et pulvérisé est dissous à froid dans de l'acide chlorhydrique.

L'acide "titanique est précipité par l'ammoniaque de ses dissolutions dans les acides. Le précipité est de l'acide "titanique hydraté; il est blanc, gélatineux, très-soluble dans les acides, et soluble aussi, en petite quantité, dans les carbonates alcalins, sans que, dans ce dernier cas, il y ait dégagement d'acide carbonique. La dissolution, dans les carbonates alcalins, ne devient complète que lorsqu'on fait tomber goutte à goutte la solution d'un sel titanique dans la solution d'un carbonate alcalin, avec la précaution d'attendre, chaque fois, que le précipité se soit redissous, avant de verser une nouvelle portion de sel titanique. Quand l'a-

cide est précipité depuis quelque temps, il a perdu en grande partie sa solubilité. Il est précipité de sa dissolution dans le carbonate ammoniac par une ébullition prolongée. Pour l'extraire de sa dissolution dans le carbonate potassique et sodique, il faut ajouter du sel ammoniac à la liqueur, puis la faire bouillir.

L'acide titanique se retire du composé précédent par la calcination. L'hydrate d'acide titanique, soumis à une chaleur modérée, perd son eau. A une température beaucoup plus élevée, il est traversé par un phénomène d'ignition, et passe à l'état d'acide titanique, état dans lequel se trouve tout acide titanique calciné isolément.

On ne s'est pas encore assuré par des expériences s'il y a entre les deux composés indiqués une modification isomérique, résultant d'une ébullition prolongée de l'acide titanique dissous dans des acides, ou si ce n'est là que de l'acide titanique produit par la voie humide. Le précipité est alors de l'acide titanique hydraté.

Lorsqu'on fait bouillir longtemps une dissolution étendue de chlorure titanique ou de sulfate d'acide titanique, l'acide se précipite complètement avec la modification indiquée, et est alors parfaitement insoluble dans les liqueurs aqueuses. Quand on fait rougir l'acide titanique avec un alcali, qu'on lessive la masse avec de l'eau, pour extraire l'alcali qui se dissout, accompagné de très-peu d'acide titanique, et qu'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique la poudre blanche qui reste, l'acide titanique qu'on obtient se trouve aussi dans cette seconde modification. Dans cet état il se distingue en ce que, quand on essaye de le laver sur un filtre, la liqueur qui passe est claire, tant qu'elle contient un sel en dissolution; mais si l'on verse ensuite de l'eau pure sur le filtre, l'acide titanique forme une espèce de lait ou d'émulsion qui traverse le papier, de sorte qu'à la fin il ne reste plus rien sur le filtre. Dans ce cas, on lave l'acide avec une dissolution étendue de sel ammoniac, puis on chasse le sel ammoniac par la calcination. Dans les combinaisons de l'acide titanique que l'on rencontre dans le règne minéral, cet acide se trouve aussi avec les deux modifications; car il en est qui se dissolvent totalement dans l'acide chlorhydrique, tandis que d'autres sont totalement décomposées, et l'acide titanique reste sans se dissoudre.

Nous revenons maintenant à l'acide titanique naturel, ainsi

qu'aux divers états qu'il affecte, et qui ont été examinés avec soin par *H. Rose*. Ce chimiste n'y a trouvé autre chose que du titane et de l'oxygène, avec des traces insignifiantes d'oxyde de fer et de manganèse.

Le *rutile* est un prisme droit quadrangulaire, de couleur rouge brune; il est transparent, et a pour poids spécifique 4,255.

Le *brookite* forme un prisme droit rhomboïdal; il est transparent, tantôt jaune orange, tantôt brun châtain, et a pour poids spécifique 4,167.

L'*anatase* cristallise en octaèdres carrés, dont les facettes réfléchissent la lumière avec un éclat métallique gris, et dont les bords minces sont transparents, et présentent une couleur tantôt jaune brune, tantôt bleue indigo. Son poids spécifique est encore moins élevé: il est de 3,82 à 3,912.

Une différence de poids spécifique implique donc ici une différence de forme cristalline. *Rose* a constaté que l'acide titanique, débarrassé de son eau au rouge commençant, n'a que 3,791 de poids spécifique. Soumis ensuite pendant quelque temps à une chaleur plus forte, ce même acide acquiert, sans perdre de son poids, une densité de 3,959, qui se rapproche beaucoup de celle de l'anatase. Chauffé ensuite jusqu'au rouge blanc, il avait pris le poids spécifique du brookite = 4,158. Les cristaux d'anatase, chauffés jusqu'au rouge blanc, avaient de même augmenté de poids spécifique, sans avoir d'ailleurs éprouvé aucun changement, ni dans leur forme ni dans leur poids absolu. Enfin l'acide titanique, qui avait été exposé à la température élevée et continue d'un four à porcelaine, s'était aggloméré et avait une couleur brune comme le rutile, dont il avait aussi pris le poids spécifique élevé, savoir, 4,229. Cependant *Rose* trouva que ces changements de poids spécifique peuvent aussi avoir lieu à une chaleur plus faible, pourvu qu'elle fût longtemps entretenue. Il trouva, en outre, que les changements de coloration n'ont lieu qu'avec l'acide titanique, obtenu en précipitant une solution de chlorure titanique par l'ammoniaque, mais non pas avec celui qui se sépare par l'ébullition d'une solution de sulfate titanique, et qui a été ensuite calciné dans une atmosphère de carbonate ammonique, pour le débarrasser d'un reste d'acide sulfurique. Cet acide reçut à la fin, par une calcination prolongée, un poids spécifique de 4,22. On aurait pu croire que la couleur bleue du rutile et de

l'acide calciné au four de porcelaine fût due à une petite quantité de titanate d'oxyde titanique. Mais *Ross* essaya, par une forte calcination dans un courant de gaz oxygène, d'obtenir de nouveau blanc, l'acide devenu brun ; mais ce changement n'eut pas lieu. Ces modifications trimorphes paraissent toutes appartenir à l'acide titanique.

Dans les analyses de minéraux, l'acide titanique a été quelquefois confondu avec la zirconite, qui a effectivement beaucoup d'analogie avec lui. Cependant l'acide titanique en diffère par la propriété qu'il possède de donner avec le borax et le phosphate ammonico-sodique, à la flamme extérieure du chalumeau, un verre jaune ou incolore qui, exposé à un bon feu de réduction, prend une couleur purpurine foncée, ou devient, suivant la quantité d'oxyde qui se forme, d'un brun noirâtre foncé, ou tout à fait noir. Lorsqu'une portion d'acide non réduit se trouve dans le verre mêlée avec l'oxyde, la perle de verre a quelquefois une couleur bleue d'émail, plus ou moins claire. Quoique, d'après cela, il ne soit pas difficile de décider quel est celui de ces deux corps sur lequel on opère isolément, il est cependant impossible, quand on les rencontre ensemble (comme, par exemple, dans le titanate zirconique natif), de les séparer, de manière à pouvoir déterminer avec précision leurs quantités respectives. En effet, tous deux sont également solubles dans le carbonate potassique. Les dissolutions de zirconite sont précipitées par le sulfate potassique, tandis que celles d'acide titanique ne le sont point, surtout quand elles contiennent un excès d'acide ; mais quand on verse du sulfate potassique dans une dissolution qui renferme ces deux corps, il se précipite du titanate de zirconite. Le sulfate zirconique n'est pas précipité par l'ébullition, tandis que le sulfate d'acide titanique l'est quand la liqueur est suffisamment étendue ; mais lorsque les deux dissolutions sont mêlées, l'ébullition n'y fait naître qu'un faible précipité, ou même n'en produit pas du tout. Les dissolutions de zirconite ne sont pas précipitées par le cyanure ferropotassique, qui précipite l'acide titanique en brun ; mais il ne forme aucun précipité dans le mélange des deux liqueurs, et le sel zirconique redissout le cyanure ferrosotitanique, précipité d'avance, de manière à former avec lui une dissolution brune. En faisant bouillir la liqueur, il se dégage de l'acide cyanhydrique, et les deux corps se précipitent. L'infusion de noix de galle les pré-

cipite tous deux. Il est donc à désirer qu'on découvre un moyen de les séparer quantitativement.

L'acide titanique se compose de :

	D'après <i>H. Rose</i> .	D'après <i>Mosander</i> .	Atomes.
	Centièmes.	Centièmes.	
Titane.....	60,29	59,662	1
Oxygène.....	39,71	40,338	2

Poids atomique, = 503,662 (*Rose*); 495,81 (*Mosander*); formule, = TiO^2 ou Ti . Sa capacité de saturation représente la moitié de l'oxygène qu'il renferme.

L'acide titanique a la propriété, dont jouissent en général les acides faibles, de se combiner avec les acides forts, de leur servir de base, et de donner ainsi naissance à une classe particulière d'oxysels, qu'on peut nommer *sels titaniques*. Cependant il se combine avec peu d'acides en une aussi grande proportion que les oxydes électropositifs, et il est rare qu'il forme avec les acides des composés correspondant aux sels neutres.

L'acide titanique est employé comme couleur jaune dans la peinture sur porcelaine.

Sulfure titanique. Ce composé a été découvert par *H. Rose*, qui l'obtint en faisant passer des vapeurs de sulfure carbonique sur de l'acide titanique, contenu dans un tube de porcelaine chauffé au rouge blanc. L'opération a été décrite, page 356, à l'article *Sulfure tantalique*. Il faut une chaleur intense et soutenue pour que la sulfuration ait lieu. Le sulfure qui en résulte se présente sous forme de grumeaux verts, qui acquièrent, par le moindre frottement, un éclat métallique jaune foncé, et qui, par suite de la grande division de leurs molécules, se laissent étendre sur la peau, comme de la poudre de talc, en formant un enduit doué du brillant métallique. Il est très-facile de griller ce sulfure en le chauffant à l'air; il se convertit alors en acide titanique. Les acides ne le dissolvent que très-difficilement. L'acide chlorhydrique en dégage du gaz sulfure hydrique. Quand on le fait bouillir avec l'eau régale, le soufre s'oxyde, et la majeure partie de l'acide titanique formé reste sans se dissoudre; en opérant à froid, beaucoup d'acide se dissout. La potasse caustique le décompose; il se forme du surtitanate potassique qui n'est point dissous, tandis que la liqueur contient du sulfate potassique. Il n'est point soluble dans les sulphydrates alcalins; aussi ne peut-on pas l'obtenir, par la

voie humide, au moyen de la précipitation par le gaz sulfide hydrique. En faisant fondre l'acide titanique avec le soufre et le carbonate potassique, on ne l'obtient qu'au rouge blanc, et, dans ce cas, il est mêlé de titanate d'oxyde de titane, ainsi que je l'ai déjà rapporté. Lorsqu'on expose le mélange à la température du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, on obtient, d'après *Berthier*, une très-grande quantité de sulfure titanique en paillettes brillantes et d'un jaune d'or, qu'on peut séparer du reste de la masse par la lévigation, après avoir dissous le sel dans l'eau.

Bien que le sulfide titanique soit, par sa composition, analogue à l'acide titanique, il ne paraît pas avoir la faculté de s'unir aux sulfobases; au moins cette union n'a pas lieu avec le sulfide modifié, comme l'est son radical, après avoir été exposé à une température élevée, qui est nécessaire à sa formation. On ne s'est pas encore assuré si on peut l'obtenir, combiné avec le sulfure de potassium, en faisant fondre Ti_2 à une douce chaleur, avec du trisulfure potassique.

Le sulfide titanique se compose de :

	D'après <i>H. Rose</i> .	D'après <i>Mosander</i> .	
	Centièmes.	Centièmes,	Atomes.
Titane.	43,01	42,371	1
Soufre.	56,99	57,629	2
Poids atomique, =	705,992 (<i>Rose</i>),	= 698,14 (<i>Mosander</i>);	for-
meule, =	TiS^2 ou $\frac{1}{2}Ti$.		

Phosphure de titane. On l'obtient, d'après *Chenevix*, en faisant fondre, à une très-forte chaleur blanche, du phosphate titanique mêlé avec de la poudre de charbon. Le composé a l'aspect métallique; il est blanc, cassant, et à cassure grenue.

Les combinaisons du titane avec les *corps halogènes* seront décrites à l'occasion des sels de titane. — Le titane ne s'allie qu'avec un petit nombre de métaux, et ces alliages n'ont pas encore été examinés.

TROISIÈME DIVISION.

MÉTAUX QUI CONSTITUENT PRINCIPALEMENT L'ÉLÉMENT ÉLECTRO-POSITIF DANS LES COMBINAISONS SALINES.

1° Or (*Aurum*).

L'or ne se rencontre dans la nature qu'en petites quantités; mais on en trouve dans presque tous les pays. On le rencontre le plus abondamment dans les parties de l'Amérique les plus voisines de l'équateur, dans le sable de plusieurs rivières d'Afrique, et dans les environs de l'Oural, en Asie. Il est toujours à l'état natif; ordinairement il contient une quantité plus ou moins grande d'argent, rarement du tellure. Il se rencontre tantôt dans des couches de terre meuble, d'où il peut être entraîné par les rivières qui traversent ces couches, tantôt dans le roc vif. Quelquefois il se trouve en petites quantités incrusté dans la pyrite; et, dans ce cas, il n'est pas rare que la pyrite se soit convertie plus ou moins complètement en oxyde ferrique, par l'influence électro-négative de l'or. D'après l'expérience de *Gahn*, il existe à peine une pyrite dans laquelle on ne puisse découvrir des traces d'or, en l'examinant avec l'exactitude convenable. C'est dans l'Amérique méridionale et dans les monts Oural en Sibérie, qu'on l'obtient en plus grande quantité et avec le moins de peine. On l'y rencontre ordinairement en grains plus ou moins volumineux, mêlés avec du gravier, du sable et de la terre, ou entraîné avec le sable dans les rivières. L'or se rencontre d'ordinaire en petits grains; cependant on le trouve aussi quelquefois en morceaux plus gros. La mine de sables aurifères de Zarewo-Alexandrofsk, au pied de l'Oural, est surtout remarquable sous ce rapport: on y a trouvé de gros morceaux d'or, du poids de plusieurs livres. En 1836 on y trouva un morceau qui pesait 13 kilogrammes, et en 1842, un autre qui pesait $82 \frac{73}{100}$ de livres (poids suédois), = 36,025 kilogrammes. Les principales mines d'or de l'Europe existent en Hongrie.

L'or ayant été débarrassé de la plupart des matières étrangères par le lavage et la lévigation, on emploie le mercure pour l'extraire de ses minerais; on fait passer l'excès du mercure à travers une

peau mince, et on soumet le résidu à la distillation : le mercure se volatilise et laisse l'or, combiné fort souvent avec une certaine quantité d'argent. Voici comment on opère pour connaître la richesse des mines d'or : on dissout l'or dans l'eau régale, on chasse l'excès d'acide par l'évaporation, et on verse dans la liqueur une dissolution de sulfate ferreux qui précipite l'or; on le recueille sur un filtre que l'on a d'abord pesé, on le lave, et on le sèche. Pour essayer le sulfure de fer aurifère, on pulvérise le sulfure et on le traite par l'acide nitrique fumant, qui ne dissout pas l'or et le soufre. Ce dernier est ensuite chassé par la vaporisation dans un creuset de porcelaine, ou même sur un verre de montre. Cet essai présente peut-être plus de facilité, en grillant le sulfure de fer jusqu'à ce que tout le soufre soit brûlé, pulvérisant le résidu et le lavant à grande eau, pour enlever les parties légères; l'or reste, et peut être débarrassé des dernières portions d'oxyde ferrique au moyen de l'acide chlorhydrique, qui dissout cet oxyde. D'après *Boussingault*, on peut, de cette manière, faire l'essai sur cinquante grains, et laver la pyrite grillée et pulvérisée dans un tube de verre un peu large, et fermé par un bout.

Pour purifier l'or qu'on rencontre ordinairement dans le commerce, on le dissout dans l'eau régale, et on verse du sulfate ferreux dans la dissolution; ce réactif précipite l'or sous la forme métallique, en passant à l'état de sel ferrique. La dissolution aurique ne doit contenir que le moindre excès possible d'acide nitrique; mais il faut qu'elle renferme de l'acide chlorhydrique en excès. Le mieux est de commencer par évaporer la dissolution aurique au bain-marie, jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus de vapeurs acides; après quoi on dissout la masse dans l'eau, et on la mêle avec de l'acide chlorhydrique. L'or se précipite d'une dissolution concentrée sous la forme d'une poudre brune ou d'un jaune brun, qui est complètement dépourvue de l'éclat métallique, et ne prend cet éclat qu'au moyen du frottement. Si la dissolution aurique est très-diluée, l'addition de la dissolution ferreuse la fait, dans le premier moment, paraître d'un bleu clair par transmission, et d'un rouge jaune opaque par réflexion. Peu de temps après, l'or se dépose sous la forme d'une poudre brunâtre. Le sel ferreux précipite l'or complètement, et, quand bien même la dissolution ne contiendrait pas plus de $\frac{1}{84000}$ de son poids d'or, le précipité deviendrait visible au bout d'une heure. Après avoir décanté la liqueur de dessus l'or

précipité, on fait digérer celui-ci avec de l'acide chlorhydrique, puis on le lave et on le réunit en un culot, par la fusion avec du nitre et du borax.

La couleur et les propriétés physiques de l'or sont généralement connues. L'action de l'air et du feu n'altère pas son éclat. A l'état de pureté il est plus malléable qu'aucun autre métal, et presque aussi mou que le plomb; il durcit lorsqu'on le forge, et s'il est allié à un autre métal, il se fendille quand on continue de le forger; c'est pourquoi il faut le faire rougir de temps à autre, pour pouvoir le forger jusqu'à ce qu'il soit aminci convenablement. Sa ductilité n'a presque pas de limites; la feuille d'or la plus mince n'a que $\frac{1}{10000}$ de millimètre d'épaisseur, et, vue contre la lumière, elle a une transparence verte. Cinq centigrammes d'or peuvent être tirés en un fil long de $162^m,419$, et on réduit ce métal en feuilles qui n'ont pas plus de $\frac{1}{1000}$ de millimètre d'épaisseur. Son extension va encore plus loin dans les galons d'or. On recouvre un cylindre d'argent de $\frac{1}{8}$ de son poids d'or; puis on le tire en un fil, dont trois mètres six décimètres pèsent cinq centigrammes, et dont l'or fait $\frac{1}{88}$ du volume. Réaumur couvrit 360 parties d'argent avec 1 partie d'or, et tira le tout en un fil, dont il fallait trois mètres six décimètres pour peser cinq centigrammes. Ce fil fut ensuite aplati au laminoir jusqu'à la largeur d'un demi-millimètre, ce qui l'allongea en même temps d'un quart. Cependant, le microscope ne put y faire apercevoir le plus petit point où l'argent ne fût pas couvert; la pellicule d'or était égale à $\frac{288}{1000000}$ de millimètre. A cette grande ductilité, l'or joint beaucoup de ténacité; d'après les essais de Sickingen, un fil d'or, long de 64 centimètres sur $\frac{3}{6}$ de millimètre de diamètre, porte près de 8 kilogrammes $\frac{1}{4}$ avant de se rompre. L'or est moins fusible que l'argent et le cuivre, et pour entrer en fusion il exige $+1144$ degrés du pyromètre à registre de Daniell, comptés immédiatement sur le platine; cette température corrigée d'après le coefficient de dilatation du platine, tel qu'il a été indiqué par Dulong et Petit, équivaut à $+1097$ degrés du thermomètre à air. Pendant la fusion il luit avec une couleur vert-de-mer, qui redevient jaune par le refroidissement. Il est peu volatil, et, dans nos fourneaux ordinaires, on peut le tenir très-longtemps fondu, sans qu'il perde de son poids; mais lorsqu'on le fait fondre dans le foyer d'un grand miroir ardent, il se volatilise, et une plaque d'argent, tenue à plusieurs centimètres

au-dessus, est dorée par ses vapeurs. Si on laisse une grande masse d'or se refroidir lentement, la partie qui se solidifie la première cristallise en pyramides courtes à quatre faces, qui sont des moitiés d'octaèdres réguliers; et, en général, l'or a une si grande tendance à cristalliser, qu'on le trouve souvent dans la nature sous plusieurs des formes cristallines qui appartiennent au système régulier. L'or se contracte par le refroidissement plus qu'aucun autre métal, de sorte qu'on ne pourrait point s'en servir pour des ouvrages coulés. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, 0,0324; d'après *Dulong et Petit*, 0,0298. Le poids spécifique de l'or varie entre 19,4 et 19,65, suivant qu'il a été plus ou moins comprimé. Sa couleur devient plus pâle par la fusion avec du borax; mais il reprend sa couleur jaune quand on le fait fondre avec du nitre ou du sel marin. L'or, obtenu par la voie humide, a un aspect variable suivant les différentes méthodes qu'on a employées pour le précipiter. En mêlant le chlorure aurique à froid avec du chlorure ferreux, l'or se précipite à l'état d'extrême division, et avec une couleur brune foncée. Par la décharge d'une pile électrique, on peut le précipiter sous forme de pellicules cohérentes, complètement métalliques, et produire une dorure. Dans une dissolution de chlorure aurique par l'éther, l'or se dépose sous forme de cristaux microscopiques. Si l'on précipite le chlorure aurique exactement par de l'hydrate potassique, et qu'on fasse digérer le précipité encore humide (composé d'oxyde aurique uni à du chlorure d'or) avec une solution alcoolique d'hydrate potassique, on voit l'or se réduire à l'état d'écaillés si fines et si brillantes, qu'elles nagent en suspension dans la liqueur: recueilli sur un filtre, et mêlé, avant la dessiccation, avec un peu de gomme, il peut servir comme matière colorante en peinture, dans les cas où il faut une couche d'or. Réduit, en traitant une dissolution de chlorure aurique par l'acide oxalique, l'or forme tantôt une pellicule métallique brillante qui tapisse le verre comme une glace, tantôt de petites paillettes éclatantes qui, vues à un fort grossissement, présentent l'aspect de segments d'octaèdres, c'est-à-dire de tables à 3 et à 6 pans.

Le poids atomique de l'or est de 1243,013, et il a pour symbole Au. C'est principalement par atomes doubles que l'or entre dans des combinaisons. L'atome double, = Au² ou Au, pèse 2486,026.

Oxydes d'or. L'or a moins d'affinité pour l'oxygène qu'aucun

autre métal. Seul, il ne s'oxyde à aucune température par le contact de l'air, quoiqu'il puisse, en combinaison avec d'autres corps oxydés, passer à l'état d'oxyde, et même être vitrifié. On a prétendu qu'à une très-haute température il brûle, et se convertit en oxyde pourpre; par exemple, par l'effet de décharges électriques, ou quand on l'expose à la flamme de l'hydrogène et de l'oxygène. Mais ce n'est là, en grande partie, qu'une illusion optique, provenant de ce que l'or se volatilise à une très-haute température, et qu'à l'état de division extrême où il se trouve après la condensation, sa couleur est purpurine. En effet, d'une part, il est très-peu probable qu'il puisse s'oxyder à la température à laquelle son oxyde se réduit; d'autre part, on obtient cette poudre purpurine, soit quand les fils d'or sont volatilisés par la décharge électrique dans le gaz hydrogène, soit quand l'or est précipité d'une dissolution très-étendue par des corps qui le réduisent. Si donc il y a oxydation, dans ce cas elle ne peut avoir lieu que pendant le refroidissement, quand la masse divisée se trouve en contact avec l'air sur un grand nombre de points.

Il n'est cependant pas tout à fait invraisemblable que l'or puisse avoir un oxyde pourpre, quoique la chose ne soit pas encore prouvée. Jusqu'à présent nous ne lui connaissons, avec certitude, que deux degrés d'oxydation.

1^o *Oxyde aureux*. On l'obtient en versant à froid une dissolution de potasse caustique sur du chlorure aureux; ce dernier est décomposé, et il se sépare une poudre verte, qui est l'oxyde aureux. Cet oxyde est en partie dissous par la lessive; mais il ne s'y conserve pas longtemps, et commence bientôt à se décomposer, en donnant de l'oxyde aurique et de l'or métallique: ce dernier recouvre le verre, et, vu par transparence, il paraît vert, absolument comme une feuille d'or qu'on regarde de la même manière.

L'oxyde aureux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Or.....	96,13	2
Oxygène.....	3,87	1

Poids atomique, = 2586,026; formule, = AuO ou $\frac{1}{2}$ Au. On ne connaît pas de combinaisons de cet oxyde avec les acides. Par l'acide chlorhydrique, il se décompose instantanément, tout comme le ferait un sousoxyde, en chlorure aurique et en or métallique.

2^o *Oxyde aurique*. On peut l'appeler tout aussi bien, peut-être

avec plus de droit, *acide aurique*; car il a une tendance déterminée à se combiner avec les bases, tandis qu'il ne s'unit qu'à un petit nombre d'acides. Il peut être préparé par différents procédés. Le meilleur consiste, d'après *Pelletier*, à dissoudre du chlorure aurique dans l'eau, et à faire digérer la dissolution avec un très-léger excès de magnésie; l'oxyde aurique se précipite en combinaison avec la magnésie, et il en reste une petite quantité, dans la liqueur, à l'état d'aurate magnésique. On lave bien le précipité avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus en jaune quand on y ajoute de l'acide chlorhydrique; puis on fait digérer la combinaison avec de l'acide nitrique, qui enlève la magnésie, ainsi que des traces d'oxyde aurique, mais laisse la plus grande partie de ce dernier sans le dissoudre. Quand on emploie de l'acide nitrique étendu, on obtient un oxyde clair, jaune rougeâtre, qui est l'*hydrate aurique*; tandis que, quand on se sert d'acide concentré, l'oxyde est anhydre, noir, ou d'un brun foncé. Au lieu de magnésie, on peut aussi se servir d'oxyde zincique. Si l'on veut précipiter le chlorure aurique par un alcali, il faut en ajouter moins que le chlore n'en exige pour sa saturation. On obtient ainsi, au bout de quelques heures, ou en moins de temps, si le mélange a été fait à chaud, un précipité jaune clair, qu'on a regardé autrefois comme du sousmuriate aurique, mais d'où l'on pouvait extraire le chlorure d'or, par le lavage à l'eau bouillante. Si les dissolutions sont concentrées, et qu'on les emploie à chaud, on obtient l'oxyde anhydre de couleur foncée. L'oxyde, précipité par un alcali, retient une partie de ce dernier, et il faut l'en débarrasser par l'acide nitrique. L'hydrate aurique doit être desséché sans le secours de la chaleur; il donne ainsi une masse d'un brun châtain, à cassure vitreuse. En le desséchant à $+ 100$ degrés, il se contracte promptement, perd son eau, devient noir, et se réduit en partie. Dans le premier cas, il se dissout sans résidu dans l'acide chlorhydrique; dans le dernier, il reste de l'or non dissous. En conservant pendant longtemps de l'oxyde aurique, même à l'obscurité, il se recouvre peu à peu d'une brillante pellicule d'or; et cet effet est produit rapidement quand l'oxyde est exposé aux rayons solaires, ou même seulement à la lumière du jour. Chauffé jusqu'au rouge naissant, il se décompose, dégage de l'oxygène, et laisse de l'or métallique.

L'oxyde aurique se compose de ;

	Centièmes.	Atomes.
Or.....	89,23	2
Oxygène.....	10,77	3

Poids atomique, = 2786,026; formule, = Au²O³ ou Äu.

On a été pendant longtemps dans l'incertitude sur la nature chimique de l'oxyde aurique; c'est à un travail intéressant de *J. Pelletier* jeune que nous devons d'être fixé à cet égard. Ce chimiste a fait voir que l'oxyde aurique a très-peu des propriétés qui caractérisent les bases salifiables, et que l'acide chlorhydrique est le seul acide qui le dissolve. La dissolution de l'acide aurique dans les acides nitrique et sulfurique concentrés, loin de ressembler à la combinaison d'une base avec un acide, est plutôt analogue aux dissolutions des acides métalliques dans ces acides. Il en est précipité par l'eau. Cependant l'or se dissout, d'après *Mitscherlich*, dans l'acide sélénique, avec formation de sélénite aurique. Au contraire, l'oxyde aurique possède à un haut degré la propriété de s'unir aux alcalis, et de former avec eux des sels particuliers, presque incolores : l'eau ne le sépare pas de ces combinaisons, mais tous les acides l'en précipitent, excepté l'acide chlorhydrique. *Pelletier* a démontré que la dissolution alcaline d'or qu'on obtient en ajoutant un excès d'alcali à une dissolution de chlorure aurique, n'est pas un soussel double, et que la même combinaison peut être obtenue sans la présence de l'acide chlorhydrique. Il traita par la potasse caustique l'oxyde aurique bien lavé, qu'on obtient en précipitant le sel aurique par un excès de magnésie; l'oxyde aurique fut dissous, et forma avec l'alcali une combinaison incolore, qui laissa déposer de l'oxyde aurique par l'évaporation, prit une couleur jaune quand on y versa de l'acide chlorhydrique, parce qu'il se forma du chlorure aurique, et donna, par l'acide nitrique, un précipité d'hydrate aurique. En outre, *Pelletier* a constaté qu'en faisant bouillir de l'oxyde aurique avec une dissolution de chlorure potassique ou sodique, celle-ci prend une couleur jaune, acquiert la propriété de réagir à la manière des alcalis, et contient du chlorure aurique et de l'aurate potassique. Si on l'étend d'une assez grande quantité d'eau pour qu'elle devienne incolore, et qu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique, elle reprend sa couleur jaune, par suite de la décomposition de l'aurate. Les terres alcalines produisent les mêmes phénomènes que les alcalis. Quand on sursature une dissolution d'or avec de la baryte, on obtient un

précipité, qui est du suraurate barytique, et la liqueur incolore renferme du chlorure barytique et de l'aurate barytique. Par l'évaporation la terre se convertit en carbonate, et se précipite avec l'oxyde aurique, sous forme d'une poudre violette. Du reste, ces aurates sont très-peu connus jusqu'à présent; on sait seulement qu'ils existent.

La grande différence qui existe entre les proportions d'oxygène de l'oxyde aureux et de l'oxyde aurique fait soupçonner l'existence d'un degré d'oxydation intermédiaire; mais on n'a pas jusqu'à présent réussi à le préparer, du moins ne l'a-t-on pas obtenu à l'état isolé. Lorsqu'une dissolution aurique vient à mouiller un peu la peau ou l'ongle, elle produit une tache qui en peu de temps devient d'une couleur pourpre plus ou moins belle : cette tache ne peut être enlevée ni par l'eau, ni par les acides, ni par les alcalis; elle ne disparaît qu'à mesure que l'épiderme ainsi coloré s'use et tombe, ou que l'ongle, devenu trop long, est coupé. Mais on ne sait pas sous quelle forme se trouve ici l'or. Il est bien naturel de soupçonner un degré d'oxydation intermédiaire entre l'oxyde aureux et l'oxyde aurique, et ce soupçon se confirme encore parce que du papier ou de la soie qu'on humecte d'un peu de chlorure aurique même très-étendu, qu'on lave de nouveau au bout de quelques heures et qu'on dessèche, prennent la même couleur rouge de pourpre, qui n'acquiert pas l'éclat métallique sous le brunissoir. Mais lorsqu'on introduit les objets ainsi colorés dans du gaz hydrure phosphorique non spontanément inflammable, ou qu'on les expose dans du gaz hydrogène à l'influence directe de la lumière solaire, l'or apparaît avec sa couleur et son éclat ordinaire. Évidemment il provient ainsi d'un effet de réduction; mais on n'a pas encore déterminé par l'expérience s'il se perd en même temps de l'oxygène et du chlore.

Quand on mêle une dissolution neutre et étendue de chlorure aurique avec une solution de nitrate mercureux, il se forme un précipité pourpre ou violet de chlorure mercureux, coloré par une combinaison d'or, probablement un chlorure aurique moins chloruré. Ce précipité, mêlé et fondu avec du verre blanc pulvérisé, donne un verre rouge parfaitement transparent. Le chlorure mercureux se volatilise pendant cette opération. On ne peut guère admettre que la couleur du verre soit due à de l'or métallique dissous ou à un chlorure aurique, tandis qu'il est pro-

nable qu'un oxyde rouge d'or soit la cause de la coloration du verre. Sans doute les oxydes d'or sont réduits à une température inférieure à celle que le verre exige pour entrer en fusion, ce qui prouverait par conséquent tout le contraire. Mais la même chose a lieu pour l'oxyde d'argent : en fondant du verre avec de l'argent en feuilles, ou même avec un morceau d'argent, on obtient un verre coloré en jaune par l'oxyde argentique, formé aux dépens de l'air, par suite de l'influence de la masse vitreuse fondue. Il n'est donc pas impossible que l'or se trouve dans le même cas.

Le pourpre de Cassius (*Purpura Cassii*) est un composé qui trouve ici sa place; il fut découvert en 1683 par *Cassius*, à Leyde, et reçut son nom d'après lui. C'est un composé brun contenant de l'or, de l'étain et de l'oxygène. Il a été examiné déjà par beaucoup de chimistes, et cependant nous ne savons pas encore bien comment il faut envisager sa composition. D'après les anciens préceptes de préparation, on l'obtenait avec un aspect et une composition variables. On le prépare aujourd'hui avec une dissolution étendue de chlorure aurique, qu'on précipite par une dissolution de chlorure d'étain, dont la composition exacte influe sur le succès de l'opération. Si l'on emploie du chlorure stanneux, on obtient un précipité noir brun qui, lavé et desséché, prend sous le brunissoir un brillant métallique jaune pâle, et formé d'or et d'étain métallique. Le chlorure stannique, au contraire, ne précipite pas du tout le chlorure aurique. Il est donc évident qu'il faut pour cela une combinaison intermédiaire. Cette combinaison était inconnue jusqu'à ce que *Fuchs*, pendant ses recherches sur le pourpre de Cassius, parvint à la découvrir; et la préparation du pourpre de Cassius n'offre plus maintenant de difficultés. Cette combinaison de l'étain avec le chlore est un sesquichlorure, intermédiaire entre le chlorure stanneux et le chlorure stannique, dont elle semble renfermer de chacun un atome. J'y reviendrai à l'histoire de l'étain, et particulièrement des sels d'étain.

Pour préparer du pourpre de Cassius aussi beau qu'on puisse l'obtenir, il faut d'abord se procurer une solution de chlorure aurique exempte d'acide nitrique; à cet effet, on doit évaporer, au bain d'eau, la dissolution de l'or dans l'eau régale, après y avoir ajouté un excès d'acide chlorhydrique; on continue l'évaporation jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit détruit par l'acide chlor-

hydrique; on redissout ensuite la matière, et on l'étend de beaucoup d'eau. La liqueur est suffisamment étendue, si une baguette de verre trempée dans une solution de sesquichlorure d'étain donne, étant plongée dans une dissolution d'or, un précipité qui se redissout complètement par l'agitation de la liqueur, et lui communique une couleur rouge rose ou pourpre. Si, au contraire, le précipité ne disparaît pas, il faut y ajouter une plus grande quantité d'eau. La liqueur, ainsi étendue, empêche la formation de l'or stannique réduit, brun foncé, qui pourrait se mélanger avec le pourpre. On ajoute ensuite la solution de sesquichlorure par petites portions, et en l'agitant continuellement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de chlorure aurique, tout en évitant d'ajouter le sel d'étain en excès. La liqueur mélangée est d'un brun foncé; vue par transparence, elle est limpide et d'un rouge pourpre foncé. On la laisse ensuite reposer pendant 24 heures; dans cet intervalle le pourpre se dépose. La liqueur est alors incolore, ou elle a une faible teinte rouge rose, ce qui indique que tout le pourpre n'est pas précipité, mais qu'il en reste sur le papier par lequel on filtre la liqueur. Celle-ci ne doit être filtrée que lorsque le pourpre s'est déposé spontanément, car autrement il boucherait les pores du papier à filtre, de manière que le liquide ne passerait qu'avec une extrême lenteur. Le pourpre est bien lavé.

A l'état humide, il est d'un brun foncé, et devient un peu plus clair par la dessiccation. Réduit en poudre, il est en même temps bleuâtre. Par la calcination il perd de l'eau, mais il ne donne aucun gaz permanent; et après le refroidissement il a conservé sa couleur. Lorsqu'on le fait ensuite digérer avec de l'eau régale, celle-ci en dissout l'or, et laisse de l'oxyde stannique blanc. Si on le traite, au contraire, à l'état d'hydrate, par l'acide chlorhydrique, il se forme une solution de chlorure stannique pendant qu'il reste de l'or métallique. Porté à la fusion ignée avec du bisulfate potassique, il ne s'altère qu'à peine. Il ne s'altère pas davantage par la fusion avec du carbonate potassique, qui ne perd pas ainsi d'acide carbonique.

Traité encore humide par de l'ammoniaque caustique, il se dissout en un liquide limpide d'un beau rouge pourpre; il ne s'y dissout plus après avoir été desséché. Lorsqu'on ajoute à la dissolution ammoniacale autant de pourpre qu'il en peut dissoudre, on voit qu'elle conserve sa transparence; mais elle paraît un peu

trouble à la lumière réfléchie. Ceci n'a pas lieu avec un excès d'ammoniacque. Une semblable dissolution limpide, exposée quelque temps à l'influence de la lumière solaire directe, change de couleur. Suivant *Fuchs*, elle devient bleue et enfin incolore, pendant qu'il se sépare de l'or métallique. Elle renferme alors de l'oxyde stannique (acide stannique) dissous dans l'ammoniacque caustique. Une dissolution, restée longtemps en repos sans subir le contact de la lumière, se décolore en commençant par la surface; et la décoloration gagne successivement les couches plus profondes du liquide, pendant que le pourpre se dépose sous forme d'une masse gélatineuse. D'ordinaire il se dépose en même temps un peu d'or métallique; mais plusieurs semaines sont nécessaires pour cette séparation. Par une nouvelle agitation on obtient un liquide d'une apparence limpide, rouge, dans lequel il se forme bientôt un nouveau dépôt de pourpre. La quantité d'or séparé augmente avec le temps. Lorsqu'on maintient la solution ammoniacale, dans un flacon bouché, à $+60^{\circ}$ jusqu'à $+80^{\circ}$, le pourpre se précipite promptement, sans qu'il puisse y être redissous. Par l'évaporation de la liqueur à une douce chaleur, le pourpre se prend en gelée à un certain degré de concentration, et ne peut plus se redissoudre dans l'ammoniacque caustique qu'on y ajoute en plus grande quantité. Après l'évaporation de l'ammoniacque, il reste d'ailleurs non altéré. Le pourpre encore humide est insoluble dans les alcalis caustiques fixes, mais il se dissout dans le verre fondu, qu'il colore suivant la quantité qu'on y ajoute, depuis le rouge rose jusqu'au rouge rubis foncé.

Si pendant la précipitation du pourpre d'or le chlorure stanneux prédomine dans le sel d'étain, ou si le chlorure aurique est trop peu étendu, la couleur qu'il revêt est beaucoup plus foncée, et noire après la dessiccation. Ce pourpre se dissout aussi à l'état humide dans l'ammoniacque caustique; mais la dissolution possède une couleur complètement brune. Par la calcination il perd de l'eau, et devient rouge brique. Il s'est alors transformé en un mélange d'or métallique et d'acide stannique. Lorsqu'on mêle très-exactement du sulfate potassique en poudre avec de l'oxyde aurique, il se dégage du gaz oxygène pendant qu'il reste une matière également rouge brique, à laquelle l'eau enlève le sel potassique en laissant de l'or métallique très-divisé.

La composition du pourpre de Cassius a été l'objet de plusieurs recherches analytiques, qui n'ont conduit à aucun résultat décisif.

La méthode de préparation est telle qu'on obtient le pourpre facilement mêlé d'oxyde stannique, ce qui diminue d'autant la proportion d'or; ou l'on obtient la combinaison stanno-aurique brune, ce qui augmente l'or en proportion. On ignore donc encore dans quel rapport l'étain et l'or y doivent être contenus. Dans l'analyse du pourpre débarrassé d'eau, on a trouvé de 16 à 40 pour cent d'or. *Oberkampff* trouva dans un pourpre pâle 18 pour cent, et dans un pourpre plus foncé, soigneusement préparé, 39,82 pour cent d'or. Quel que soit le rapport dans lequel s'y trouvent l'étain et l'or, il est toujours tel qu'il représente de l'or métallique, et le plus haut degré d'oxydation de l'étain. A cet égard, plusieurs chimistes se sont efforcés de démontrer que le pourpre de Cassius n'est autre chose qu'une sorte de combinaison de l'or métallique avec de l'hydrate d'oxyde stannique.

Mercadieu et Gay-Lussac ont cherché à le démontrer par des expériences directes. A cet effet, ils fondirent l'or et l'étain avec un autre métal, le premier avec le zinc, et le dernier avec l'argent; ils enlevèrent ensuite le métal ajouté par l'acide nitrique, et obtinrent un résidu brun foncé insoluble dans l'acide; ils le considéraient comme identique avec le pourpre d'or, quoiqu'il s'en distinguât en ce qu'il était insoluble dans l'ammoniaque caustique. On n'a pas fait une analyse particulière de ce résidu, qui peut être le même précipité brun d'or stannique qu'on obtient en versant goutte à goutte une solution de chlorure aurique dans une solution de chlorure stanneux; et il est si stable, qu'il n'est pas décomposé par la fusion avec le nitre. *Gay-Lussac* a déclaré que c'est là une espèce de mélange intime, qu'il appelle *adhérence intime sans diffusion*. Ce qui contredit cette union mécanique, c'est qu'on peut, aussi longtemps qu'on voudra, triturer du pourpre de Cassius humide avec du mercure, sans que ce dernier enlève aucune trace d'or; ce qui pourtant devrait avoir lieu, si l'or se trouvait ici à l'état métallique et en mélange mécanique intime. Ce qui s'oppose encore à l'admission de cette explication, c'est la solubilité dans l'ammoniaque caustique, et la précipitation de l'or métallique par l'influence directe de la lumière solaire: toutes ces circonstances témoignent d'une combinaison chimique, formée de manière à pouvoir être décomposée par la lumière du soleil. S'il n'y a pas d'autres éléments que l'eau, l'étain, l'or et l'oxygène, ce dernier devra être réparti entre l'étain et l'or, de telle

façon que, par la réduction de l'or, il se forme de l'oxyde stannique. C'est ce qui a lieu, si 1 atome d'or se trouve combiné avec 1 atome d'oxygène $=\text{Au}$, et que 1 atome de ce composé soit uni à 1 atome de sesquioxyde stanneux $=\ddot{\text{S}}\text{Sn}$, de manière que la combinaison puisse être exprimée par $\text{Au}\ddot{\text{S}}\text{Sn}$. Lorsqu'on traite cette dissolution par l'acide chlorhydrique, l'oxyde aurique est réduit, en même temps qu'il se forme 2 atomes de chlorure stannique. Pendant la calcination, l'oxyde aurique est réduit par le sesquioxyde stanneux, qui se change par là en 2 atomes de $\ddot{\text{S}}\text{Sn}$, pendant qu'il se sépare, comme nous l'avons dit plus haut, de l'or soluble dans l'eau régale. Un pourpre d'or, ainsi composé, renferme 39,923 pour cent d'or, ce qui s'accorde presque avec le résultat que *Oberkampff* a trouvé par l'analyse d'un pourpre plus foncé. Les variétés de couleur plus claire sont alors des mélanges de ce pourpre avec de l'oxyde stannique hydraté, dont la quantité varie en raison de la proportion plus ou moins grande de l'acide chlorhydrique libre qui est contenu dans la liqueur d'où le pourpre est précipité. Ainsi donc, sans prétendre que cette manière de voir soit complètement démontrée, il n'en est pas moins vrai qu'elle a pour elle le plus de probabilité.

Le pourpre d'or est fabriqué en grand; il est débité dans le commerce pour la préparation du verre rouge, et comme matière colorante rouge pour la peinture sur porcelaine et l'émail.

L'or fulminant (*aurum fulminans*) est une combinaison qui renferme de l'oxyde aurique et de l'ammoniaque. La propriété qu'il a de se décomposer avec détonation par la chaleur, lui a valu le nom qu'il porte. L'or fulminant est de deux espèces: l'un renferme du chlorure aurique, et détone moins violemment; l'autre ne contient pas de chlore, et produit une explosion plus forte.

a. L'or fulminant contenant du chlore s'obtient lorsqu'on fait digérer une solution de chlorure aurique avec de l'ammoniaque caustique ajoutée en excès: il se produit un précipité jaune qu'on lave à l'eau chaude jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus troublé par le nitrate argentique, puis on le dessèche dans un bain d'eau. C'est un corps terreux d'un jaune foncé, qui, chauffé jusqu'à environ $+200^\circ$, détone avec explosion. Mêlé avec 10 à 12 fois de sulfate potassique ou avec tout autre corps indifférent, il se décompose, à une douce chaleur, sans détonation, et donne de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, un peu de sel am-

moniac et de l'or métallique. *Dumas* trouva dans un pareil composé 73 pour cent d'or, 4,5 pour cent de chlore, et 22,5 pour cent d'ammoniaque, d'oxygène et d'eau. Ces nombres ne démontrent pas un rapport de combinaison défini, sur lequel cependant repose certainement la formation du précipité; mais la quantité de chlorure aurique change en raison des proportions variables de l'ammoniaque employée, et peut-être aussi pendant le lavage.

b. L'or fulminant ne contenant pas de chlore se produit en faisant digérer le composé précédent avec un mélange d'hydrate potassique et d'ammoniaque; le chlore est par là enlevé, et on obtient une combinaison dont la préparation et la manipulation exigent quelque précaution. Par l'action de l'alcali, la couleur change, et passe du jaune au jaune brun foncé. Par le lavage et la dessiccation, le composé devient encore plus foncé, et prend une teinte pourpre. S'il est bien lavé, il détone environ à $+100^{\circ}$ avec une explosion si violente et si instantanée, que si on fait l'expérience sur une lame métallique mince, celle-ci est enfoncée ou même trouée. Il détone sous le choc du marteau, par le contact de l'acide chlorhydrique concentré, et quelquefois aussi sans cause apparente; c'est pourquoi il ne faut jamais le conserver. Tout comme le précédent, il peut être détruit sans détonation, après l'avoir intimement mêlé avec 20 à 30 fois son poids de sulfate potassique. Il donne de l'or, du nitrogène, de l'ammoniaque, et un peu d'eau. Il ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique étendu; mais il se réduit de l'or, lorsqu'on introduit du zinc ou du fer dans le mélange d'or fulminant et d'acide chlorhydrique étendu. Il est aussi décomposé sous l'eau par le sulfide hydrique, en même temps qu'il se forme du sulfure d'or. Il se décompose très-difficilement par la voie humide, si on le mêle avec plusieurs fois son poids de fleur de soufre, qu'on allume le soufre, et qu'on le fasse brûler; à la fin l'or reste.

Les analyses n'ont pas toujours fourni à cet égard des résultats concordants. Les expériences de *Dumas* donnent 76,1 pour cent d'or, 9 pour cent de nitrogène, et 14,9 pour cent d'eau, ce qui le porte à considérer le composé comme approximativement formé de 1 atome d'oxyde aurique, 2 équivalents d'ammoniaque, et 1 atome d'eau $= \ddot{\text{A}}\text{u} + 2\text{NH}^3 + \ddot{\text{H}}$. Cependant *Dumas* regarde ces éléments comme groupés d'une autre manière, et il présume que l'or fulminant renferme 1 atome de nitrure d'or, uni à 1

atome d'ammoniaque et à 3 atomes d'eau, d'après la formule $AN + NH^3 + 3H$. Bien entendu qu'on n'a pas de preuves pour appuyer tel mode de composition plutôt que tel autre. *Dumas* fonde son opinion sur ce que d'autres nitrures produisent une explosion instantanée et violente analogue. Il est très-probable que c'est le nitrure d'or qui fait explosion; mais le produit décrit en premier lieu ne renferme pas vraisemblablement de nitrure d'or, mais c'est, comme l'indique l'analyse de *Dumas*, une combinaison d'oxyde aurique et d'ammoniaque. Des oxydes métalliques et de l'ammoniaque forment en effet, à une certaine température, des nitrures métalliques qui font explosion à une température un peu plus élevée. C'est là, selon toute apparence, ce qui arrive pour l'explosion de l'or fulminant. Probablement que la température à laquelle le nitrure d'or se forme est si voisine de celle à laquelle il fait explosion, que ces deux températures peuvent coïncider, par exemple par le choc d'un marteau. Peut-être aussi l'or fulminant est-il une combinaison chimique de nitrure d'or avec de l'oxyde aurique ammoniacal. Quoi qu'il en soit, nous n'avons pas encore une connaissance rationnelle de l'or fulminant.

Sulfures d'or. L'or se combine avec le soufre en deux proportions.

1° *Sulfure aureux.* On l'obtient en faisant arriver du gaz sulfure hydrique dans une dissolution aqueuse et bouillante de chlorure aurique. Il se forme simultanément de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique et de l'eau, et le soufre se précipite. Il est d'un brun foncé, presque noir. Après la dessiccation il est noir en masse, mais d'un brun foncé en poudre. Quand on le chauffe, il abandonne du soufre, et laisse de l'or. On n'a pas encore examiné s'il est sulfobase.

Le sulfure aureux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Or.....	92,51	2
Soufre.....	7,49	1

Poids atomique, = 2687,19; formule, = Au^2S ou $\dot{A}u$.

2° Le *sulfure aurique* se forme, quand on précipite à froid, par le sulfure hydrique, une dissolution d'or étendue d'eau. On l'obtient aussi, par la voie sèche, en faisant fondre du persulfure de potassium avec de l'or en excès; il se forme un sulfaurate potassique, que l'on peut dissoudre dans l'eau. Les acides précipitent du sulfure aurique de la dissolution. C'est une masse flo-

conneuse, d'un jaune foncé, qui devient encore plus foncée par la dessiccation, et abandonne le soufre à une douce chaleur. Cette combinaison joue le rôle d'une sulfobase à l'égard des sulfides électronégatifs, et forme avec eux des sulfosels particuliers : elle mérite sous ce rapport le nom de *sesquisulfure aurique*; mais, envers les sulfures électropositifs, elle se comporte comme un sulfide. C'est pour cela qu'elle se dissout dans les sulfures alcalins, et chasse, à l'aide de l'ébullition, le sulfide hydrique des sulfhydrates. Le sulfide aurique se dissout dans la potasse caustique bouillante, et laisse une certaine quantité d'or réduit; en effet, pour passer à l'état de sulfure de potassium, la potasse cède son oxygène, non pas à l'or, mais au soufre, et le potassium qui résulte de cette désoxydation se combine avec une certaine quantité de soufre, qu'il enlève aussi à l'or; de sorte que l'or qui était uni à ces deux portions de soufre se trouve réduit.

Le sulfide aurique est formé, d'après l'analyse d'*Oberkampff*, de :

	Centièmes.	Atomes.
Or.....	80,47	2
Soufre.....	19,53	3

Poids atomique, = 3089,521; formule, = Au²S³ ou $\frac{2}{3}$ Au.

Phosphure d'or. L'or se combine facilement avec le phosphore. La combinaison est plus fusible que l'or seul, et a une couleur pâle presque blanche. Quand on la calcine à l'air libre, dans des vaisseaux ouverts, elle se décompose, et le phosphore brûle. En faisant passer du gaz phosphure d'hydrogène à travers une dissolution d'or, il se précipite d'abord de l'or métallique, d'après les expériences d'*Oberkampff*; mais ensuite, lorsque le sel est décomposé, le gaz que l'on continue à faire arriver dans la liqueur se combine avec l'or, et donne naissance à une masse noire, homogène, d'un aspect nullement métallique, qui n'est pas altérée à la température ordinaire de l'air; jetée sur des charbons ardents, elle brûle avec les phénomènes qui accompagnent habituellement la combustion du phosphore, et laisse de l'or métallique. Mis dans une dissolution d'or, ce phosphure se décompose, et donne naissance à un précipité d'or, pendant que le phosphore s'acidifie. Les expériences d'*Oberkampff* ne décident pas si, dans cette opération, l'hydrogène se sépare du phosphore, ou s'il se combine en même temps avec l'or.

On ignore si l'or s'unit au carbone. *Black* a trouvé qu'en cé-

mentant longtemps ce métal entre des charbons, il acquiert la belle couleur jaune qu'à Venise on donne aux sequins, et dont la préparation y est tenue secrète. Cependant cette couleur jaune n'est que superficielle.

Alliages d'or. Les combinaisons de l'or avec les radicaux des alcalis et des terres, n'ont pas encore été examinées.

L'or se combine aisément avec l'*arsenic*. Les vapeurs même de ce métal, quand elles rencontrent de l'or chauffé au rouge, se combinent avec lui, de manière à donner naissance à une masse métallique, grise et cassante, qui renferme environ $\frac{1}{241}$ d'arsenic; $\frac{1}{900}$ d'arsenic suffit pour priver l'or de sa malléabilité, sans que la couleur en soit altérée (1).

On trouve l'or combiné avec le *tellure* dans plusieurs mines de Transylvanie (voir page 216). La combinaison porte le nom de *telluride aurique*, se comporte comme élément électronégatif à l'égard des tellurures, et forme avec eux des telluraurates particuliers. Le telluride aurique correspond, par sa composition, à l'oxyde aurique, et prend naissance quand on précipite du chlorure aurique par le telluride hydrique ou le tellurure potassique. Dans l'or graphique, l'or est combiné avec une proportion double de tellure, de manière à former un *telluride hyperaurique*, qui est uni à du tellurure argentique; ce dernier joue le rôle de base.

L'or s'unit facilement à l'*antimoine*, quand on les fait fondre ensemble; il en résulte un alliage pâle et cassant, qui se décompose en totalité quand on le tient longtemps fondu dans un vase ouvert, et laisse l'or pur.

L'alliage d'une partie d'or et de $\frac{1}{4}$ de *platine* a une couleur jaune pâle, semblable à celle de l'argent terni, et possède beaucoup de malléabilité. Par une plus grande quantité de platine, l'or perd totalement sa couleur et sa malléabilité, et devient très-réfractaire.

L'or peut être allié, par la fusion, à l'*iridium*, au *rhodium* et à l'*osmium*; il forme avec eux des composés malléables, qui conservent assez la couleur de l'or quand celui-ci y prédomine. Parties égales d'or et de *palladium* donnent un alliage presque blanc; il

(1) En suivant un ordre rigoureux dans l'histoire des alliages, je ne devrais parler que de ceux qui sont formés par des métaux qui ont déjà été décrits; mais j'ai cru devoir m'écarter de cette règle pour les métaux les plus employés; car c'est parmi ces derniers que le lecteur va naturellement chercher leurs alliages avec les métaux dont on fait un usage moins fréquent.

suffit d'une petite quantité de palladium pour pâlir la couleur de l'or.

L'or et l'argent produisent un alliage aussi fusible que l'or, mais dont la couleur est plus pâle. Quatre parties d'or et une d'argent constituent l'*electrum* des anciens, composé qu'on croyait plus brillant à la lumière du feu que l'argent. Un alliage semblable se rencontre dans le règne minéral, et a reçu le même nom. Rarement l'or qu'on trouve dans la nature est exempt d'argent; quelquefois l'argent forme plus du tiers du poids de la combinaison, et celle-ci résulte d'un atome d'argent et 2 atomes d'or. Cependant ces proportions, et les faibles quantités d'argent avec lesquelles on rencontre l'or combiné dans certaines localités, comprennent un grand nombre de degrés intermédiaires, qui paraissent indiquer que les deux métaux se sont combinés dans des proportions indéfinies. A la vérité, *Boussingault* a cherché à démontrer, au moyen de plusieurs analyses, que ces alliages résultaient toujours de combinaisons en proportions déterminées; mais *Gustave Rose* a fait voir que, même dans les cristaux les plus réguliers d'or natif, les proportions de l'argent ne correspondaient pas à des rapports atomiques simples; aussi ces rapports ne résultent-ils pas de la forme cristalline, puisque l'or et l'argent cristallisent de la même manière. La quantité ordinaire de l'argent contenu dans l'or extrait par le lavage du sable aurifère est d'environ 8 à 10 pour 100; elle varie dans différents grains d'un même endroit.

D'après l'observation de *Boussingault*, ces combinaisons naturelles ont un poids spécifique inférieur à la moyenne de ceux des deux métaux. *Rose* a trouvé le même résultat; mais ses pesées lui ont donné des différences moindres avec les poids moyens. En pesant un échantillon d'or natif de Rio Sudio, qui contenait 12,06 pour cent d'argent, *Boussingault* a trouvé que le poids spécifique en était de 14,69. Pour celui de l'or d'Al. Andrejewsk, qui renfermait 12,07 pour cent d'argent, *Rose* a obtenu 17,402. La densité moyenne serait 18,223. Un autre alliage d'or, à 13,10 pour cent d'argent, avait un poids spécifique de 16,869, qui s'éloigne encore davantage de la densité moyenne.

Le mercure se combine aisément avec l'or, et forme avec lui un amalgame blanc, qui, lorsqu'il a été préparé à chaud et qu'on le laisse refroidir lentement, forme des cristaux dendriques ou des prismes à quatre pans. L'amalgame saturé est ferme et dur; mais

il se ramollit quand on le pétrit ou qu'on le chauffe. Soumis à la distillation, il se décompose, et l'or reste pur. On emploie ordinairement cet amalgame pour dorer le laiton, le cuivre ou l'argent. A cet effet, on décape bien le métal, on le chauffe, et on l'enduit d'acide nitrique et d'un peu de mercure, de manière à l'en couvrir uniformément; puis on y applique l'amalgame d'or, et on chasse le mercure par la chaleur. L'or reste à la surface du métal, sous forme d'un enduit brun foncé. On le couvre ensuite d'un mélange pulvérulent de nitre, de sel ammoniac, de vitriol de fer et de vert-de-gris, soit seul, soit pétri avec de la cire fondue, et on le chauffe jusqu'à ce que la masse commence à fumer. L'or prend alors une couleur plus claire, et un peu du métal qu'il couvre passe à l'état d'oxyde, qu'on enlève en faisant bouillir la pièce dans une dissolution d'une partie de tartre et de trois parties de sel marin. Enfin on polit la pièce dorée avec le brunissoir ou la sanguine, ce qui sert en même temps à étendre l'or uniformément sur tous les points de la surface métallique. La dorure sur cuivre et sur laiton a la couleur de l'or, mais celle sur argent est toujours un peu brunâtre. Il existe une autre méthode pour dorer l'intérieur des vases et des objets qui n'ont pas besoin d'être nettoyés souvent. On imbibe de petits morceaux de toile de lin d'une dissolution d'or dans l'acide nitrique et le sel marin, on les fait dessécher, et on les réduit en cendres. On prend alors un morceau de liège lisse, légèrement charbonné à un des bouts, on l'humecte, on le trempe dans la cendre, et on frotte la surface du métal jusqu'à ce qu'elle soit entièrement couverte d'or. On la polit ensuite avec du linge fin, étendu sur un morceau de liège mou. Cette dorure est susceptible d'un très-beau poli. Mais ces méthodes de dorure commencent généralement à céder la place à la dorure par la voie humide, au moyen de solutions de cyanure d'or potassique ou de sulfurate sodique, d'où l'or se précipite sur les pièces métalliques, qui, comme conducteurs électronégatifs, conduisent à travers la liqueur le courant électrique d'une pile hydroélectrique.

L'or et le *cuivre* pur forment un alliage malléable. Celui dont on se sert pour les bijoux ordinaires, et qui contient 23,6 pour cent de cuivre, se ternit assez souvent par l'usage, et prend un aspect sale, ce qui provient de l'oxydation du cuivre. On peut lui rendre sa couleur primitive, en le lavant avec un peu d'ammoniaque caustique. Le cuivre impur fait perdre à l'or sa malléabi-

lité, et, d'après *Hatchett*, la monnaie de cuivre suédoise le rend cassant comme du verre. Ainsi que je le dirai plus loin, on ajoute du cuivre à l'or destiné à être monnayé ou travaillé.

L'or allié à $\frac{1}{12}$ de *bismuth* donne un composé cassant, d'un jaune pâle. Il ne faut pas plus de $\frac{1}{1020}$ de bismuth pour rendre l'or cassant; et lorsqu'on fait fondre de l'or et du bismuth l'un près de l'autre, la malléabilité du premier en souffre.

L'*étain* a une très-grande affinité pour l'or. J'ai dit plus haut qu'ils se précipitent ensemble à l'état métallique, quand on mêle des dissolutions concentrées de chlorure aurique et de chlorure stanneux. En faisant fondre le précipité, on obtient un alliage blanc, qui n'est pas malléable. Quand on fond du pourpre de Cassius avec du nitre, l'étain est réduit en même temps que l'or, malgré la présence du nitre, et l'on obtient un régule blanc. Une faible addition d'étain ne détruit pas la malléabilité de l'or, et il est encore un peu malléable quand la quantité d'étain s'élève jusqu'à $\frac{1}{12}$.

Le *plomb* s'allie aisément à l'or, auquel il fait perdre sa malléabilité; avec $\frac{1}{12}$ de plomb on obtient une combinaison qui a la couleur de l'or, mais qui est cassante comme du verre. Il suffit de $\frac{1}{1920}$ de plomb pour priver l'or de sa malléabilité. Les deux métaux peuvent être séparés par la coupellation, ainsi que je le dirai à l'occasion de l'argent.

Deux parties de *laiton* détruisent la malléabilité de 52 parties d'or.

Le *nickel* et l'or forment un alliage cassant, de couleur jaune pâle; cependant on ne sait pas si cet alliage a été fait avec du nickel exempt d'arsenic.

L'or allié à $\frac{1}{14}$ de *cobalt* donne une combinaison d'un jaune mat, qui n'est nullement malléable. Elle ne l'est même pas quand elle ne renferme que $\frac{1}{65}$ de cobalt; mais l'or qui n'en contient que $\frac{1}{130}$ peut être forgé.

L'or et le *fer* produisent, en s'alliant, une combinaison malléable, qui est susceptible d'être laminée et de recevoir des empreintes. Elle est blanche ou grise, et peut être trempée; de sorte qu'on peut l'employer pour fabriquer des instruments tranchants.

Le *manganèse* s'unit à l'or, et forme avec lui une masse métallique, cassante, d'un gris jaunâtre, qui ne s'altère pas à l'air, et qui est décomposée quand on la fait rougir dans des vaisseaux ouverts, ou qu'on la soumet à la coupellation.

La mollesse de l'or empêche de l'employer à l'état de pureté dans la fabrication des monnaies et des bijoux. Pour lui donner plus de dureté, on y ajoute de l'argent ou du cuivre, ou un alliage de tous les deux. Ces mélanges sont réglés comme il suit : une livre, poids de marc, formant, d'après ce que je dirai à propos de l'argent, huit onces, poids ordinaire, est divisée en 24 karats, dont chacun contient 12 grains (1). Quand l'or travaillé contient $\frac{3}{4}$ d'argent ou de cuivre, on dit qu'il contient 21 karats d'or, etc. L'or des ducats de Suède contient 23 karats 5 grains d'or et 7 grains d'argent, et un ducat pèse $72 \frac{56}{121}$ grains (Ass), ou un peu plus de $\frac{1}{8}$ d'once, poids de victuailles (2). L'or d'un ducat pèse $70 \frac{764}{1089}$ grains (Ass). En Suède, les orfèvres ne peuvent pas employer l'or à moins de 18 karats et 4 grains ($\frac{764}{1000}$); on le nomme or de couronne (3). L'or appelé or de pistole contient 20 karats et 4 grains, avec une tolérance de 2 grains sur l'un et sur l'autre; mais dans différents autres pays il est permis de travailler l'or d'un titre quelconque. La qualité de l'or employé est déterminée par le contrôle, qui marque d'un timbre l'or qui a été trouvé bon, et brise celui dont le titre est trop bas. Je m'étendrai davantage là-dessus en parlant de l'argent.

Il existe plusieurs méthodes pour essayer l'or travaillé, et pour le purifier. Je vais les indiquer en peu de mots.

On essaye d'abord l'or sur une pierre de touche avec ce qu'on appelle les aiguilles à essai. La pierre de touche est une espèce de trapp noir et poli. Les aiguilles sont de petites bandelettes d'or, alliées avec différentes proportions d'argent ou de cuivre; on en a pour chaque demi-karat au moins depuis 15 jusqu'à $23 \frac{1}{3}$, et elles sont faites avec cinq mélanges différents, savoir : avec de l'argent pur, du cuivre pur, un mélange de $\frac{2}{3}$ d'argent et de $\frac{1}{3}$ de cuivre, un mélange de parties égales de cuivre et d'argent; enfin, un mé-

(1) C'est là l'ancien système (système duodécimal), qui est encore aujourd'hui suivi en Suède, en Allemagne, enfin dans tous les pays où le système décimal n'a pas encore été adopté. En France, les monnaies d'or contiennent, ainsi que celles d'argent, un dixième d'alliage et neuf dixièmes de métal pur. Le titre monétaire exact, ou sans la tolérance, est de 900 millièmes, ou 0,900. (*Note du trad.*)

(2) La valeur du ducat de Suède est de 11 francs 70 centimes, et son poids de 3^{rs},482. Son titre légal, comparé à celui des pièces d'or françaises, est comme 0,976 : 0,900. (*Note du trad.*)

(3) En France, le titre de l'or des bijoutiers est de 750 millièmes, avec une tolérance de trois millièmes. (*Note du trad.*)

lange de $\frac{1}{3}$ d'argent et $\frac{2}{3}$ de cuivre. On frotte l'or qu'on veut essayer sur la pierre de touche, et à côté de la trace qu'il laisse on en fait une autre avec l'aiguille dont la couleur se rapproche le plus de celle de l'échantillon d'essai. L'or qu'on essaye est alors au même titre que l'aiguille dont la trace métallique ressemble le plus à la sienne. Quand on a ainsi à peu près reconnu le degré de pureté de l'or, on le réduit par le marteau en plaques minces, on le fait fondre dans une coupelle avec $3\frac{1}{2}$ autant d'argent pur qu'il contient d'or fin, et avec 3 à 4 fois autant de plomb que pèse cette masse; et on fait partir le plomb à l'aide de la coupellation, opération dont je parlerai plus au long à l'article *Argent*. L'or et l'argent restent; le cuivre s'oxyde en même temps que le plomb, et passe avec lui dans la coupelle. On appelle cette opération *inquartation*, parce que l'or entre pour un quart dans l'alliage coupellé, proportion qui permet d'en extraire complètement l'argent, sans que l'or restant perde sa cohérence. On réduit l'alliage d'or en une lame mince, qu'on roule sur elle-même en forme de cornet, et que l'on fait rougir. On la pèse, et on l'introduit dans de l'acide nitrique pur très-étendu et exempt d'acide nitreux et d'acide chlorhydrique, et on le chauffe légèrement. L'argent est dissous, et l'or reste intact. L'acide étant saturé, on verse sur le métal de l'acide nitrique plus fort que le premier, mais exempt aussi d'acide chlorhydrique, et on finit par faire bouillir la liqueur, afin d'enlever tout l'argent. La proportion de ce dernier étant telle que l'or conserve la forme de cornet, il est bien plus facile de laver et peser, que s'il tombait en poudre; car, dans ce dernier cas, on serait obligé d'employer un filtre, et le résultat de l'essai serait moins certain. On fait bouillir l'or avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus troublée par une dissolution de sel marin; puis on le retire avec soin et on le fait rougir. La perte que la masse a éprouvée pendant la coupellation indique la quantité de cuivre qui était contenue dans l'alliage, et l'on trouve la proportion d'argent par la diminution du poids de l'or qui reste. Quand on fait cette opération, il ne faut pas oublier qu'il se dissout de l'or, si l'acide nitrique contient de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitreux; à la vérité, la quantité dissoute est peu considérable dans le dernier cas, mais assez grande cependant pour conduire à un résultat inexact. Le procédé qui consiste à séparer l'or de l'argent ou du cuivre par l'acide nitrique, a reçu le nom

de *départ*. Il peut aussi être exécuté en grand ; mais il ne fournit pas de l'or parfaitement pur, et va tout au plus jusqu'à 23 karats et 10 grains. Les frais qu'il occasionne ne sont pas compensés quand la quantité d'or est si faible qu'elle ne s'élève qu'à un grain (5 centigrammes) tout au plus.

Il existe encore d'autres méthodes pour purifier l'or en grand.

1^o *Cémentation*. On aplatit bien l'or, on l'entoure, dans un creuset, d'un mélange pulvérulent de 4 parties de brique pilée, 1 de vitriol fortement calciné et 1 de sel marin, puis on le maintient pendant seize à dix-huit heures à la *chaleur rouge*. Les vapeurs d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique qui se forment, dans ce cas, attaquent les métaux mêlés avec l'or, et la brique pilée s'oppose à la fusion de la masse. Si la première cémentation ne suffit pas pour purifier l'or, on la répète ; mais alors on prend du nitre, au lieu de sel marin. On emploie ce même procédé pour affiner la surface des pièces d'orfèvrerie d'un titre inférieur, après quoi on les polit. Dans ce cas, la cémentation produit le même effet que le tartre et le sel marin, quand on les fait bouillir avec l'argent dont on veut rendre la surface plus blanche. Il est aisé de s'apercevoir que l'or a été cémenté, à ce que la trace sur la pierre de touche indique de l'or à 24 karats ($\frac{1000}{1000}$), cas dans lequel on est toujours fondé à soupçonner une pareille cémentation. Si l'on coupe avec des ciseaux une pièce d'or ainsi cémentée, la tranche est au même degré de pureté que la surface, parce que l'or pur de la surface suit les ciseaux. Il ne faut donc couper la pièce qu'à moitié, briser le reste, et essayer la surface de la cassure sur la pierre de touche (1).

2^o *Fusion avec le sulfure antimonique*. On vernit un creuset avec du borax ; et à cet effet on répand ce dernier à l'état de poudre sur la paroi interne humectée du creuset, puis on le fait fondre. Après avoir fondu, dans ce creuset, deux parties de sulfure antimonique, on y introduit une partie d'or, dont le titre ne doit pas être au-dessous de 16 karats ($\frac{667}{1000}$). Le soufre se combine alors avec les métaux étrangers, tandis que l'antimoine s'unit à l'or.

(1) A la monnaie de Paris, on a eu un exemple frappant de cette extensibilité de l'or. Quelques louis d'or, qui avaient circulé dans le commerce, furent trouvés d'un poids extraordinaire, et l'on soupçonna qu'ils contenaient du platine. On les coupa en deux, sans apercevoir autre chose que de l'or ; mais quand on les brisa, ou qu'on les fit dissoudre, on reconnut qu'ils étaient en platine, couverts d'une légère couche d'or.

On verse l'alliage d'or et d'antimoine, et on remet les scories qui contiennent encore de l'or dans le creuset, avec une nouvelle portion de sulfure antimonique; on obtient alors un or plus chargé d'antimoine, et des scories que l'on peut fondre encore une fois avec deux parties de sulfure antimonique. On réunit tous les régules d'or et d'antimoine, on les fait refondre avec deux parties de sulfure, et on décompose le régule qui en résulte par la fusion dans des vases ouverts. Pour favoriser la volatilisation de l'antimoine, on souffle légèrement avec un soufflet à main sur la masse fondue, jusqu'à ce que l'or soit clair; ou bien on fond le régule dans un large creuset avec trois fois autant de nitre, de sorte que l'antimoine est oxydé, tandis que l'or reste à l'état métallique. Si l'or destiné à l'affinage est à moins de 16 karats ($\frac{967}{1000}$), il faut, dans la première fusion, ajouter du soufre en même temps que le sulfure antimonique.

3° *Fusion avec l'oxyde plombique et le soufre.* Après qu'elle est exécutée, on ajoute à la masse de la poudre de charbon, et on obtient de l'or allié avec du plomb, que l'on soumet à la coupellation.

4° On *cimente* l'or réduit en feuilles minces, avec du suroxyde manganique, à la chaleur de l'or fondant; puis on fond la masse avec trois fois son volume de verre pilé.

Les usages économiques de l'or sont généralement connus. En outre, il est employé, en raison de son prix élevé et de sa belle couleur, à divers objets de luxe. Dans ces derniers temps on a essayé de substituer quelques préparations d'or dans le traitement des maladies vénériennes à celles du mercure, qui produit de mauvais effets quand on en fait un long usage; de sorte qu'on en cherche depuis longtemps un succédané. L'expérience générale n'a pas encore prononcé à cet égard. Il est remarquable que l'emploi de l'or coûte moins que celui du mercure, parce qu'on administre le premier en doses très-faibles.

2. De l'osmium.

Ce métal a été découvert, en 1803, par *Smithson Tennant*. On le trouve dans les minerais de platine. Il forme des grains à part, doués de l'éclat métallique, ordinairement blancs, très-durs, tantôt arrondis et inégaux à la surface, tantôt lamelleux et cristallins; qui sont répandus en plus ou moins grande quantité dans les minerais de platine; parmi ceux de l'Oural, il en est qui con-

tiennent des grains d'osmium remarquables par leur volume, leur éclat et leur texture lamelleuse. Ces grains sont un alliage d'osmium et d'iridium, un osmiure d'iridium. Le minerai de platine lui-même renferme aussi une petite quantité d'osmiure d'iridium, qu'on dirait y avoir été introduit par fusion, et qui, après la dissolution du minerai, reste sous forme de paillettes brillantes, très-déliées.

Pour extraire l'osmium de ces grains, on les réduit en poudre fine, ce qui est très-difficile, parce qu'ils unissent à une grande dureté la ténacité d'un métal. Il faut d'abord les briser avec un marteau d'acier sur une forte plaque de même métal, dans laquelle ils s'enfoncent quelquefois; ensuite on les réduit à l'état de poudre très-fine, ce qui s'exécute avec assez de facilité, comparativement à la résistance qu'ils offrent d'abord. Mais ils se chargent, par la trituration, d'une grande quantité de fer, qu'on enlève en faisant digérer la poudre pendant quelques heures dans l'acide chlorhydrique. On la dessèche ensuite, on la mêle avec une quantité tout au plus égale de nitrate potassique, et on introduit le mélange dans une petite cornue de porcelaine; on lute à cette dernière un récipient tubulé, d'où part un tube propre à conduire les gaz (*voyez* la figure 14, planche I, tome I). On chauffe la cornue, d'abord très-doucement; puis on en élève peu à peu la température, jusqu'à ce qu'étant au rouge blanc, il ne se dégage plus de gaz. Le gaz qui se développe est reçu dans de l'ammoniaque caustique. Dans cette opération, les métaux décomposent le nitre, s'oxydent aux dépens de l'acide nitrique, et se combinent ensuite avec la potasse. Le gaz oxyde nitrique, mis en liberté, entraîne une portion d'un oxyde d'osmium volatil ou acide osmique, qui est absorbé par l'ammoniaque, et lui donne une couleur jaunâtre. Une autre partie de cet oxyde volatil se dépose dans le récipient, sous forme d'une masse cristalline. Dans cette opération, il peut arriver que la masse passe de la cornue dans le récipient. C'est ce qui a lieu, soit quand on emploie trop de nitre, de sorte que celui-ci présente, à l'état fondu, une surface horizontale qui ne tarde pas à se couvrir d'écume par le dégagement du gaz, et à monter dans le col de la cornue, soit quand il s'est introduit d'autres corps combustibles dans le mélange, dont la présence produit une déflagration qui chasse la masse avec violence dans le récipient. Mais il est facile de prévenir ces deux causes d'accident.

Tout dégagement de gaz ayant cessé, on laisse refroidir l'appareil, et on enlève le flacon contenant l'ammoniaque. On retire le récipient et on en détache l'oxyde volatil, en y versant de la liqueur ammoniacale. La masse qui reste dans la cornue est dissoute dans l'eau; la dissolution est d'un brun foncé, et contient une combinaison de potasse avec les deux oxydes métalliques. Il ne faut pas la filtrer, parce que le papier la décompose en grande partie. On la verse dans une cornue, et on y ajoute, soit de l'acide nitrique en excès, soit de l'acide chlorhydrique; on lute un récipient à la cornue, et on distille la majeure partie de la liqueur à une très-douce chaleur. L'acide osmique passe avec l'eau, et on obtient un liquide incolore, doué d'une odeur forte et désagréable: c'est une dissolution aqueuse d'acide osmique. En parlant de l'iridium, nous reviendrons sur la masse qui reste dans la cornue.

On a deux méthodes pour extraire l'osmium de l'oxyde volatil ou l'acide osmique.

1° On sature l'acide osmique par de l'ammoniaque en excès, on introduit le mélange dans un flacon mal bouché, on le place dans un endroit où il puisse être chauffé de + 40 à + 60 degrés, et on l'y laisse pendant quelques heures. La liqueur, auparavant d'un jaune clair, prend peu à peu une teinte plus foncée, et finit par devenir d'un brun noirâtre et opaque. On la retire alors du flacon, on évapore l'excès d'ammoniaque, on reçoit sur un filtre l'oxyde brun foncé qui s'est précipité, et on le lave bien. Pendant cette opération, l'acide osmique et l'ammoniaque se décomposent réciproquement; du gaz nitrogène se dégage avec une légère effervescence, il se forme une dissolution d'oxyde sesquiosmieux dans l'ammoniaque, et par l'évaporation la majeure partie de l'oxyde se précipite. Une portion reste dans la dissolution, quand celle-ci contient de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique; dans ce cas, la liqueur filtrée est brune ou jaune. Pour en retirer l'oxyde, on y ajoute de la potasse ou de la soude caustique, et on l'évapore de nouveau jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit chassée. L'oxyde ainsi obtenu contient de l'ammoniaque: on le dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré, on ajoute un peu de sel ammoniac à la dissolution, on l'évapore à siccité, on introduit le résidu salin dans une cornue, et on le chauffe lentement jusqu'au rouge, température à laquelle on maintient la masse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. L'ammoniaque du

sel ammoniac décompose le chlorure susosmium : de l'acide chlorhydrique et du gaz nitrogène se dégagent, du sel ammoniac se sublime, et l'osmium reste sous forme d'une masse compacte boursoufflée, poreuse, douée de l'éclat métallique, et d'une couleur grise tirant sur le bleu.

2° On dissout l'acide osmique dans l'eau, on mêle la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, et on ajoute du mercure au mélange, qu'on met ensuite digérer dans un flacon bien bouché, à une température de + 40 degrés. Le mercure réduit l'osmium, et il se forme du chlorure mercurieux, ainsi qu'un amalgame pulvérulent d'osmium et de mercure, dont une très-petite quantité se dissout dans le mercure excédant. La liqueur prend peu à peu une légère teinte brunâtre, provenant de la présence d'un chlorure d'osmium, qui n'est complètement décomposé qu'en prolongeant, pendant plusieurs jours, la digestion avec le mercure (1). On retire de la liqueur le mercure, ainsi que la masse qui s'est précipitée, on lave le mélange et on le dessèche ; puis on l'introduit dans une cornue, et on le chauffe, jusqu'à ce que tout le mercure et tout le chlorure mercurieux soient sublimés : l'osmium reste sous forme d'une poudre noire n'ayant nullement l'aspect métallique.

3° On mêle la solution d'acide osmique, d'après *Döbereiner*, avec de l'acide formique ou du formiate alcalin, et on chauffe le mélange : il se précipite de l'osmium réduit sous forme d'une poudre bleue foncée très-divisée.

Döbereiner indique, du reste, que la poudre d'osmium d'iridium, mêlée de carbonate sodique sec et de soufre, et chauffée d'abord doucement jusqu'à formation de foie de soufre, puis chauffée très-fortement avec celui-ci pendant une heure dans un creuset couvert, se dissout en grande partie dans la masse fondue. En traitant celle-ci, après le refroidissement, avec de l'eau, on obtient une solution verte foncée, dans laquelle les acides précipitent des sulfures d'osmium et d'iridium, qui se dissolvent ensuite facilement dans l'eau régale. La portion de poudre métallique qui est restée non dissoute par l'eau se décompose facilement, d'après *Döbereiner*, lorsqu'on la calcine dans une cornue avec un mélange de 2 parties de nitre et de 1 partie de carbonate potassique. — Nous indique-

(1) La meilleure manière d'extraire l'osmium de cette liqueur colorée consiste à y verser de l'ammoniaque, à évaporer le mélange jusqu'à siccité, et à chauffer le sel ammoniac dans une cornue, comme il a été dit plus haut.

rons plus bas, à l'extraction de l'iridium, un autre mode de préparation de l'acide osmique.

Il est assez difficile d'obtenir de l'osmium doué d'un grand éclat métallique et de quelque cohérence. Cependant on peut, par le moyen suivant, réunir de petites quantités de ce métal en un seul morceau. On soumet l'acide volatil à une douce chaleur, on y fait arriver un courant de gaz hydrogène, et on fait passer le mélange gazeiforme par un tube de verre dont on fait rougir une partie. Il se forme de l'eau, et l'osmium se dépose peu à peu, à l'état de masse cohérente, sur l'endroit rougi et autour de ce point. Sa couleur est blanchâtre comme celle du platine, mais moins brillante, et tirant un peu sur le bleu gris. Quand il est réduit en feuilles minces, il peut être ployé un peu, et offre quelque élasticité. Il est très-facile à pulvériser. Son poids spécifique est d'environ 10. L'osmium naturel a cependant un poids spécifique beaucoup plus élevé, ce qu'on reconnaît facilement à ce que l'osmiure d'iridium naturel a pour poids spécifique de 19,55 à 21,118, et à ce que le composé qui a le poids spécifique le plus élevé renferme le plus d'osmium. Il est donc probable que l'osmium, à l'état parfaitement compacte (fondu), possède presque le même poids spécifique que le platine. A l'état isolé il n'a pu être obtenu cristallisé, et on n'a pas encore essayé si l'on pourrait le faire cristalliser dans ses dissolutions par la voie hydroélectrique. On a des raisons pour regarder l'osmium comme isomorphe avec le platine et l'iridium; car ces deux derniers métaux sont isomorphes entre eux, et à son tour l'osmiure d'iridium est isomorphe avec ceux-ci, et sa forme cristalline n'est pas changée par les quantités très-inégales d'osmium qu'il peut renfermer. La forme de l'osmiure d'iridium cristallisé appartient au dodécaèdre hexagonal. Au feu ordinaire il n'est ni fusible ni volatil, pourvu qu'il soit à l'abri du contact de l'air.

L'osmium, tel qu'on l'obtient par la réduction avec le mercure, est très-combustible. Allumé sur un point, il continue à brûler, et disparaît complètement en répandant une forte odeur d'acide osmique. L'osmium réduit par la voie humide, au moyen de l'acide formique, est encore plus combustible. Il détone, suivant *Döbereiner*, lorsqu'on le mêle avec du chlorate potassique et qu'on chauffe le mélange. Quand il est dans un état où il présente plus de cohésion, tel qu'on l'obtient par une forte calcination, il

cesse de brûler dès qu'on le retire du feu. Si l'on met un peu d'osmium sur le bord d'une feuille de platine, et qu'on chauffe cet endroit au bord extérieur de la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, la flamme devient éclatante au-dessus de la feuille, comme celle du gaz oléfiant. Ce phénomène tient à ce que le gaz acide osmique est réduit par la flamme, de sorte qu'il se précipite simultanément du charbon et de l'osmium, qui rougissent dans la flamme. Il en résulte un moyen fort commode pour découvrir la présence de l'osmium dans les métaux qui accompagnent le platine.

L'osmium qui n'a pas été fortement chauffé se dissout à l'aide de la chaleur dans l'acide nitrique : il se forme de l'oxyde volatil, qui distille avec l'eau de l'acide. L'eau régale produit aussi de l'acide osmique. Après avoir subi l'action de la chaleur rouge, l'osmium n'est plus soluble par la voie humide. Sous ce rapport, il ressemble assez au silicium et au titané. Chauffé dans le gaz chlore, il forme avec ce corps un composé solide et volatil qui est vert, quand la proportion de chlore est faible, et rouge, lorsque ce dernier y est en plus grande proportion. Je décrirai ces chlorures en parlant des sels d'osmium.

L'atome d'osmium = Os, pèse 1244,487 ; l'atome double = Os₂, pèse 2488,973.

Oxydes d'osmium. L'osmium a au moins 5 degrés d'oxydation, dont quatre sont parfaitement démontrés ; le cinquième, intermédiaire entre le troisième et le dernier, existe, suivant toute probabilité. Parmi ces oxydes, il n'y a que le plus élevé de tous, c'est-à-dire l'oxyde volatil, ou acide osmique, qui puisse être préparé directement. On obtient les autres en décomposant les chlorures correspondants par un alcali.

1° *Oxyde osmieux.* On l'obtient en versant de la potasse caustique dans une dissolution de chlorure double osmieux et potassique, dont je décrirai la préparation en parlant des sels d'osmium. La liqueur ne se trouble pas tout de suite ; mais, au bout de quelques heures, il s'en est déposé une poudre d'un vert foncé presque noir, qui est l'*hydrate osmieux*. La potasse, mise en excès, retient une portion d'hydrate dans la liqueur, dont la teinte est d'un vert jaunâtre sale. Le précipité d'hydrate osmieux contient de la potasse, qui y est combinée, et qu'on ne peut pas lui enlever par le lavage avec l'eau. Chauffé au rouge, cet hydrate donne

de l'eau, mais ne laisse dégager ni de l'oxygène ni de l'acide volatil; au contact de l'air, il s'oxyde et se volatilise. Chauffé avec des corps combustibles, il détone, et l'osmium se trouve réduit. Le gaz hydrogène le réduit sans le secours de la chaleur: il se forme de l'eau et il se dégage de la chaleur. L'hydrate osmieux se dissout avec lenteur, mais complètement, dans les acides, et donne des dissolutions d'un vert foncé.

L'oxyde osmieux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Osmium.	92,56	1
Oxygène.	7,44	1

Poids atomique, = 1344,487; formule, = OsO ou Ōs.

2° *Oxyde osmieux.* On l'obtient en sursaturant d'ammoniaque l'acide osmique, et exposant la liqueur, qui est d'un jaune doré, à une température de + 40 à + 60 degrés: il se dégage du gaz nitrogène, la liqueur devient d'un brun noirâtre, et dépose de l'oxyde osmieux; mais la plus grande partie de celui-ci reste en dissolution dans l'ammoniaque, et ne se précipite que pendant l'évaporation. L'oxyde obtenu est noir; et, après la dessiccation, d'un brun noirâtre. Ce n'est pas de l'oxyde sesqui-osmieux pur, mais une combinaison de celui-ci avec l'ammoniaque et l'eau. Si on le chauffe, il fuse avec dégagement de lumière: du gaz nitrogène et de l'eau sont mis en liberté, et le métal est réduit; mais il y en a beaucoup d'entraîné par le gaz. En le faisant bouillir avec de la potasse caustique, on peut même l'obtenir fulminant. Il se dissout peu dans les acides; les dissolutions sont d'un brun jaunâtre, et deviennent d'un brun tout à fait noirâtre pour peu qu'elles soient chargées de sel. Il n'est pas réduit par l'acide formique. Il se dissout aussi dans les carbonates alcalins fixes; mais, par ce moyen, on ne peut le débarrasser de l'ammoniaque. Lorsqu'on évapore la dissolution et qu'on la sature par un acide, l'oxyde peut être précipité par la potasse caustique, mais il retient encore de l'ammoniaque. La dissolution de cet oxyde dans un acide n'est précipitée ni par le zinc, ni par le fer.

L'oxyde osmieux est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Osmium.	89,24	2
Oxygène.	10,76	3

Poids atomique, = 2788,973; formule, = Os²O³ ou Ōs.

3° *Oxyde osmique.* On se procure du chlorure double osmique et potassique en mêlant de l'osmium en poudre avec du chlorure potassique, et chauffant le mélange dans un courant de gaz chlore. Le sel double ainsi obtenu est dissous dans l'eau, et mêlé avec du carbonate potassique ou sodique. La liqueur ne se trouble pas immédiatement, mais peu à peu elle laisse déposer de l'oxyde osmique. Si on la chauffe, l'oxyde se précipite sur-le-champ. Un excès de carbonate potassique retient une partie de l'oxyde dans la dissolution, qui est encore d'une couleur brune foncée; en la faisant bouillir, presque tout l'oxyde se précipite. Le précipité paraît d'abord brun, mais, rassemblé, il est noir. Il contient de l'alcali en combinaison, que l'on peut enlever par l'acide chlorhydrique étendu, sans que l'oxyde se dissolve en même temps. On obtient l'oxyde osmique par la voie sèche, en pulvérisant le chlorure double, le mêlant exactement avec du carbonate sodique, et chauffant le mélange dans une cornue. Il se sublime un peu d'acide osmique, formé aux dépens de l'air renfermé dans l'appareil; mais la majeure partie de l'oxyde reste sans subir de changement; on enlève les sels par l'eau, et l'alcali au moyen de l'acide chlorhydrique. L'oxyde bien lavé se présente sous forme d'une poudre noire, et peut être chauffé au rouge, à l'abri de l'air, sans subir d'altération; mais, au contact de l'air, il passe à un plus haut degré d'oxydation, et se volatilise. Il est réduit par le gaz hydrogène, sans le secours de la chaleur extérieure. Chauffé avec des corps combustibles, il détone. Il n'est pas soluble dans les acides; cependant il constitue une oxybase susceptible de s'unir aux acides au moment de sa formation. Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Osmium.....	86,15	1
Oxygène.....	13,85	2

Poids atomique, = 144,487; formule, = OsO² ou Os.

4° *Acide osmique ou oxyde d'osmium volatil.* On le prépare en brûlant l'osmium, ou en l'oxydant au moyen de l'acide nitrique. Le meilleur moyen de l'obtenir pur et sous forme solide consiste à souffler deux boules, l'une près de l'autre, sur un tube de baromètre, à mettre de l'osmium métallique dans l'une, et à faire passer lentement du gaz oxygène à travers le tube, pendant qu'on chauffe l'osmium à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin. L'osmium passe à l'état d'oxyde volatil, qui se dépose dans la se-

conde boule, qu'on a soin de refroidir. On dirige l'excès du gaz oxygène à travers un petit tube contenant un peu d'hydrate potassique humide; ou on le reçoit dans de l'ammoniaque caustique, pour absorber le gaz osmique, entraîné par le gaz oxygène. On obtient aussi de l'acide osmique, sous forme solide, en faisant fondre l'osmium ou l'osmiure d'iridium avec du nitre; mais, dans ce cas, la potasse du nitre en retient la plus grande partie en combinaison. L'osmiure d'iridium, qu'on fait rougir dans le gaz oxygène ne donne que des traces d'acide osmique.

Dans cet état, l'acide osmique est incolore et translucide. Il se condense en longs cristaux prismatiques et réguliers, dont la forme n'a pas été déterminée. Il a une odeur extrêmement âcre et pénétrante, rappelant celle du chlorure de soufre; sa vapeur attaque les organes olfactifs et respiratoires, et produit, même en très-petite quantité, une sensation brûlante sur les yeux. Sa saveur est âcre, brûlante, nullement acide. A la température de la main, il est mou comme de la cire; à une température un peu plus élevée, mais bien au-dessous de + 100 degrés, il fond et se réduit en un liquide clair comme de l'eau, qui prend, en se solidifiant, une forme cristalline. Si alors on augmente tant soit peu la chaleur, il entre en ébullition, et se sublime en longues aiguilles transparentes. L'eau le dissout avec lenteur, mais en quantité considérable. On peut le faire fondre dans l'eau sans qu'il en soit dissous beaucoup plus promptement. La dissolution a l'odeur et la saveur de l'acide osmique, mais ne rougit pas la teinture de tournesol. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther; les dissolutions sont incolores, se décomposent au bout de quelques heures, et laissent déposer de l'osmium réduit. Quand on étend d'eau la dissolution alcoolique, ou qu'on verse de l'éther dans la dissolution aqueuse, l'acide osmique n'est pas réduit. Beaucoup de substances organiques, surtout la graisse et les matières extractives, réduisent assez rapidement l'acide osmique dissous dans ces liquides. Au contraire, il n'est pas réduit, sans le secours de la chaleur, par le gaz hydrogène, comme le sont les degrés inférieurs d'oxydation. J'ai dit précédemment comment on doit s'y prendre pour extraire l'osmium de l'acide osmique au moyen du gaz hydrogène. Sur les charbons ardents il se réduit avec détonation. Le mercure, et tous les métaux qui surpassent celui-ci en affinité, réduisent, par la voie humide, l'acide osmique. Quand on le mêle avec un autre

acide, les métaux en précipitent de l'osmium pur; mais, d'une dissolution d'acide osmique seul, ils précipitent un mélange d'osmium et d'osmiate du métal employé pour opérer la précipitation.

L'acide osmique ne s'unit pas aux acides; il forme, au contraire, avec les bases, des sels particuliers, les *osmiates*. Cependant son affinité pour les bases est généralement très-faible; par la voie humide, il ne déplace pas l'acide carbonique des carbonates, et la chaleur le chasse de ses combinaisons avec la plupart des bases. Il n'y a que les alcalis fixes qui retiennent, à la chaleur rouge, une quantité considérable d'acide osmique; mais déjà l'eau met une partie de ce dernier en liberté, de sorte qu'on peut l'obtenir par la distillation. Les osmiates sont jaunes, et, sous forme solide, d'un jaune orangé. Si l'on fait absorber l'acide osmique gazeux par l'hydrate potassique, on obtient une masse saline d'un roux foncé, qui se dissout dans l'eau et la colore en jaune d'or. Quand on dissout l'acide osmique solide dans l'ammoniaque caustique, il paraît se fondre, et l'on voit s'en écouler des gouttes jaunes, qui se prennent en une masse saline de couleur orange. Le sel répand à l'air une forte odeur d'acide osmique et se dissout dans l'eau, à laquelle il communique une teinte jaune d'or; j'ai parlé plus haut de sa décomposition à $+ 40$ à 60 degrés. Si l'on ajoute de la potasse caustique à une dissolution d'acide osmique, la liqueur devient jaune et perd son odeur: que l'on y verse alors un acide, la couleur disparaît et l'odeur revient.

L'acide osmique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Osmium.....	75,672	1
Oxygène.....	24,328	4

Poids atomique, = 1644,487; formule, = OsO^4 ou $\ddot{O}s$.

Dans les degrés d'oxydation de l'osmium qui viennent d'être décrits, les multiples d'oxygène sont :: 1, $1\frac{1}{2}$, 2 et 4. Le multiple 3, qui manque, existe probablement aussi. En effet, l'osmium possède un chlorure correspondant à ce degré, chlorure qui n'a été obtenu jusqu'à ce jour qu'à l'état de sel double, en combinaison avec le chlorure ammonique, d'où l'on n'a pas pu extraire l'oxyde, parce qu'en y ajoutant un alcali, l'ammoniaque, qui est mise en liberté, réduit sur-le-champ cet oxyde à l'état d'oxyde osmicux.

Oxyde bleu d'osmium. L'osmium a un oxyde bleu qui n'est certainement pas un degré particulier d'oxydation, mais paraît résulter, comme les oxydes bleus du molybdène et du tungstène, d'une combinaison de deux degrés d'oxydation. Déjà *Tennant*, qui ne connaissait de l'osmium que l'acide osmique, avait trouvé qu'en ajoutant à cet acide une infusion de noix de galle, la liqueur prend, au bout de quelque temps, une teinte bleue foncée. On obtient l'oxyde bleu en plus grande quantité et d'une manière bien plus sûre, en mêlant une dissolution aqueuse d'acide osmique avec de l'acide sulfureux. Au bout de quelques instants, la couleur devient d'abord jaune, puis brune, et enfin d'un bleu foncé aussi pur que celui d'une dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique. A ce moment, l'acide osmique est totalement décomposé, et on peut évaporer la dissolution sans éprouver de perte. L'acide sulfureux excédant se dégage d'abord, puis le composé bleu se dessèche, et forme une masse fendillée, mais encore molle, sans traces de cristallisation. Après la dessiccation complète, l'eau enlève au résidu beaucoup d'acide sulfurique, coloré par un peu d'oxyde bleu; mais la majeure partie de celui-ci reste sans se dissoudre, et peut être lavé. Il présente toutefois cela de particulier, que si, après l'avoir lavé, on le laisse, à l'état humide, pendant quelque temps à l'air, l'eau en extrait de nouveau un peu de composé bleu. La masse humide consiste en écailles élastiques qui, par la dessiccation, se contractent beaucoup, acquièrent du brillant, et prennent la couleur cuivrée de l'indigo sublimé. Avant d'avoir été desséchée, la combinaison bleue peut être mêlée tant avec les carbonates qu'avec les hydrates alcalins, sans qu'il y ait précipitation; mais, après avoir subi l'action des alcalis, elle est précipitée en majeure partie par l'acide chlorhydrique. La portion qui reste dissoute dans l'acide a la couleur brune du chlorure osmieux. Soumise à la distillation, la combinaison bleue, lavée et desséchée, donne d'abord de l'eau, puis un peu d'acide osmique, et enfin un sublimé bleu abondant; il reste dans la cornue de l'osmium, doué du brillant métallique, et conservant la forme des morceaux qu'on a introduits dans la cornue. Le sublimé bleu contient beaucoup d'acide sulfurique. Il se produit toujours un sublimé semblable quand on chauffe de l'osmium contenant du soufre dans le gaz oxygène. Chauffé dans le gaz hydrogène, l'oxyde bleu sec, préparé à l'aide de l'acide sulfureux, donne de l'eau, de l'acide

sulfurique aqueux, du gaz sulfide hydrique, et de l'osmium contenant du soufre. L'osmium peut être précipité de la dissolution acide bleue au moyen du zinc ou du fer ; mais le précipité renferme du soufre, et une partie de l'osmium reste opiniâtrément dans la dissolution.

Sulfures d'osmium. Le soufre a beaucoup d'affinité pour l'osmium. Lorsqu'on distille un mélange de soufre et d'osmium, le soufre se volatilise ; mais sur la fin l'osmium prend feu dans le soufre gazeux, brûle avec vivacité, et se convertit en sulfure. En faisant rougir celui-ci dans un courant de gaz hydrogène, le gaz prend l'odeur du sulfide hydrique ; mais il est difficile de séparer de l'osmium les dernières portions de soufre, et il faut plusieurs heures pour cela. L'osmium paraît avoir autant de degrés de sulfuration que d'oxydation. Tous ses chlorures correspondant aux quatre premiers degrés d'oxydation, sont décomposés par le gaz sulfide hydrique, et donnent des sulfures qui se ressemblent assez entre eux. Leur couleur est d'un brun jaunâtre foncé, et ils sont un peu solubles dans l'eau, qu'ils colorent en jaune foncé. Par conséquent, l'osmium ne peut pas être totalement précipité de ses chlorures par le gaz sulfide hydrique. Quand on a précipité un chlorure par le gaz sulfide hydrique, et que le sulfure d'osmium s'est déposé, la liqueur éclaircie a quelquefois une belle couleur rouge. Cette teinte appartient au chlorure osmique, sel que le gaz sulfide hydrique décompose très-difficilement ; mais, en saturant la liqueur de ce gaz, et l'exposant dans un flacon bien bouché pendant vingt-quatre heures à une température de + 50 à + 70 degrés, le chlorure osmique se décompose aussi, et il se précipite du sulfure osmique. Le sulfure, le sesquisulfure, le bisulfure et le trisulfure d'osmium, paraissent être tous des sulfobases. L'acide nitrique étendu les dissout, et les convertit en sulfates correspondants ; l'acide nitrique concentré les transforme, surtout à l'aide de la chaleur, en acide osmique et en bisulfate osmique.

Quand on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans une dissolution d'acide osmique, la liqueur devient en peu de temps d'un brun noirâtre, et ne s'éclaircit que quand on y verse un acide. Le sulfide osmique se précipite alors en totalité, et la liqueur devient parfaitement incolore. Le sulfide osmique est noir à l'état sec. Exposé dans des vases distillatoires à une forte chaleur, il abandonne d'abord du soufre ; puis, à une certaine tem-

pérature, il se produit une vive déflagration, accompagnée d'une légère décrépitation, et le sulfide prend une teinte grise et un éclat métallique. Si ce phénomène a lieu dans le vide, l'état du baromètre ne change pas, ce qui prouve qu'il ne se dégage point de gaz. Le sulfure d'osmium doué de l'éclat métallique, qu'on obtient de cette manière, n'a pas perdu tout à fait la moitié du soufre qu'il contenait à l'état de sulfide; il en retient encore 28,78 pour cent, et paraît être une combinaison de sulfide osmique avec le sulfure osmieux, dans une proportion telle que les deux degrés de sulfuration contiennent la même quantité d'osmium. — Le sulfide osmique se dissout à froid dans l'acide nitrique étendu, en donnant naissance à du bisulfate osmique; si l'on en sépare l'acide nitrique par la distillation, il se forme en même temps un peu d'acide osmique, et le sulfate reste dans la cornue. Le sulfide osmique n'est dissous ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates ou sulphydrates alcalins. On n'a point encore examiné s'il se combine par la voie sèche avec les sulfobases, de manière à former des sulfosmiates.

Les combinaisons de l'osmium avec le soufre sont formées comme il suit. Le *monosulfure d'osmium* se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Osmium.....	86,08	1
Soufre.....	13,92	1

Poids atomique, = 1445,652; formule, = OsS ou Ös.

Le *sesquisulfure d'osmium* a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Osmium..	80,48	2
Soufre.....	19,52	3

Poids atomique, = 3092,468; formule, = OsS³ ou Ös.

Le *bisulfure d'osmium* a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Osmium.....	75,57	1
Soufre.....	24,43	2

Poids atomique, = 1646,817; formule, = OsS² ou Ös.

Le *trisulfure d'osmium* a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Osmium.....	67,34	1
Soufre.....	32,66	3

Poids atomique, = 1847,982; formule, = OsS³ ou Ös.

Le *sulfide osmique* a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Osmium.....	60,73	1
Soufre.....	39,27	4

Poids atomique, = 2049,147; formule, = OsS⁴ ou $\overset{''''}{\text{Os}}$.

Le sulfure qu'on obtient par la calcination en vaisseaux clos est, ou $\overset{''''}{\text{Os}} + \overset{''''}{\text{S}}$, ou, ce qui est aussi probable, une combinaison particulière de 2 atomes de métal et de 5 atomes de soufre, = $\overset{''''}{\text{Os}}$.

Lorsqu'on considère attentivement les phénomènes différents qui se manifestent pour l'acide osmique et pour les oxydes inférieurs de l'osmium; par exemple, lorsqu'on considère que ceux-ci sont réduits par le gaz hydrogène au simple contact et sans le concours de la chaleur extérieure, tandis que l'acide osmique, qui renferme beaucoup plus d'oxygène, peut être distillé intact dans le gaz hydrogène, on doit admettre comme probable que l'osmium, dans l'acide osmique, se trouve dans un état allotropique différent de celui où il se trouve dans les oxydes, et qu'il existe au même état allotropique dans la poudre métallique bleue, extrêmement combustible, qu'on obtient en réduisant l'acide osmique par l'acide formique. Il suivrait de là que le sulfide osmique renferme le métal avec la même modification allotropique, ce qui explique le phénomène d'ignition qui se manifeste lorsque le sulfide perd du soufre à une température élevée, et se change en un degré de sulfuration inférieur, en même temps que le métal passe à un autre état allotropique.

Phosphure d'osmium. Quand on chauffe l'osmium, dans le phosphore gazeux, jusqu'au rouge naissant, les deux corps s'unissent avec dégagement de lumière. La combinaison, fortement calcinée, est blanche et douée de l'éclat métallique. Si la masse qui résulte de la réunion des deux corps n'a pas été chauffée jusqu'au rouge, elle est d'une couleur noire; mais elle devient grise, et acquiert l'aspect métallique par le frottement. Quelquefois elle prend feu spontanément quand on l'expose à l'air, et brûle sans flamme et sans odeur d'acide osmique, en laissant du phosphore osmieux. Si l'on traite ce sel à froid par l'acide nitrique, ce dernier dissout une partie du sel osmieux, et la liqueur se colore en vert; à chaud, il se forme de l'acide osmique.

Alliages d'osmium. Ils sont très-peu connus. On sait seulement

que l'osmium s'allie, par la fusion, à d'autres métaux, et que ceux-ci ne perdent pas leur ductilité quand la quantité d'osmium n'est pas grande. Ces alliages se dissolvent, soit dans l'acide nitrique, soit dans l'eau régale : l'osmium passe à l'état d'acide, et distille. Parmi les métaux qui ont été décrits jusqu'ici, l'or est le seul dont l'alliage avec l'osmium soit connu ; cet alliage est très-ductile.

3. *Iridium.*

Ce métal a été découvert par *Tennant* en même temps que l'osmium. On le trouve combiné avec ce dernier, mais il entre aussi dans la composition des grains de minerai de platine ; ceux-ci se dissolvent dans l'eau régale, et l'iridium reste en grande partie sous forme d'une poudre noire, qu'on peut se procurer maintenant à un prix modéré, surtout à la raffinerie de platine à Saint-Pétersbourg. La mine de platine de Nischne-Tagilsk, dans l'Oural, qui en contient plus que toute autre, donne trois à cinq pour cent de son poids d'iridium.

On le retire de l'osmiure d'iridium, après avoir séparé l'acide osmique par voie de distillation, comme je l'ai dit plus haut ; mais le procédé d'extraction varie suivant les circonstances.

1° Dans les petits grains ronds, d'un poids spécifique de 15,78, qui restent après la dissolution de divers minerais de platine, l'osmiure d'iridium est mêlé de fer chromé et de fer titané, qu'il a été impossible d'enlever complètement. Ce qu'il y a de mieux à faire en pareil cas, c'est de traiter par l'acide chlorhydrique en excès la masse calcinée avec du nitre, et de chasser l'acide osmique par la distillation. La dissolution ayant été concentrée par cette opération, on la mêle avec assez d'eau pour qu'elle puisse être versée sur un filtre ; quand elle s'est égouttée, on lave le résidu sur le filtre avec de l'alcool à 60 pour cent, aussi longtemps que la liqueur qui passe est verdâtre ; elle contient principalement du fer, du chrome et du titane, dissous avec une petite quantité d'iridium. On peut séparer celui-ci, après l'évaporation de l'alcool, en étendant d'eau cette liqueur, la soumettant à une ébullition prolongée, par laquelle l'acide titanique est précipité, en la faisant digérer avec du zinc pur, qui précipite l'iridium.

La masse, lavée avec de l'alcool, est reprise par l'eau bouillante, qui dissout du chlorure iridique et potassique. On évapore la dis-

solution à siccité, on mêle bien le sel avec le double de son poids de carbonate potassique, et on fait chauffer le mélange dans un creuset d'argent jusqu'à ce qu'il commence à fondre (1). Dans cette opération on obtient du chlorure potassique et de l'oxyde susirideux, qu'on lave avec de l'eau. Quand l'oxyde commence à traverser le filtre, ainsi que cela arrive ordinairement, on ajoute un peu de chlorure ammonique à l'eau de lavage. L'oxyde d'iridium, ainsi obtenu, est rarement pur. Il contient du platine, de l'oxyde rhodique, peut-être de l'oxyde palladique, et presque toujours de l'oxyde osmique. On le traite par l'eau régale, qui dissout le platine; puis on le mêle avec quatre fois son poids de bisulfate potassique anhydre, et l'on maintient le mélange en fusion, pendant une heure, dans un creuset bien couvert. Le rhodium et le palladium sont dissous par le bisulfate et lui communiquent une teinte d'un brun foncé, qui devient jaune par le refroidissement. Il faut recommencer cette opération avec de nouvelles quantités de sel, jusqu'à ce que celui-ci cesse de se colorer. Enfin, on lave l'oxyde d'iridium avec de l'eau bouillante, et on le réduit, soit seul à l'aide d'une forte chaleur, soit par le gaz hydrogène à une température moins élevée.

2^o *Woehler* a indiqué la méthode la plus facile et la plus avantageuse pour extraire l'iridium et l'osmium de la matière pulvéruleuse qui reste, lorsqu'on dissout les mines de platine dans l'eau régale. On mêle ce résidu avec un poids égal au sien de sel marin décrépité et broyé fin, on introduit le mélange dans un tube de verre large et long, et, après avoir élevé celui-ci à une température rouge peu intense, on y fait passer un courant de chlore gazeux, qu'on continue tant qu'il est encore absorbé par la masse. Dans cette opération, le titanure de fer n'est pas attaqué; mais il se forme du chlorure sodico-iridique et du chlorure sodico-osmique, et, aux dépens de l'humidité du gaz chlore, beaucoup d'acide osmique, qui se dégage, et qu'on peut recueillir dans de l'ammoniaque ou dans un ballon adapté au tube. Le contenu du tube est ensuite traité par l'eau, qui dissout les sels doubles en se colorant en brun rouge intense, et laisse le titanure de fer et d'au-

(1) Il ne faut pas se servir d'un creuset de platine, parce qu'il peut arriver qu'avant la décomposition du sel par l'alcali, le platine en convertisse une partie en chlorure irideux et platineux; cependant, on prévient cette réaction en couvrant d'alcali sec la surface intérieure du creuset.

tres matières. La dissolution contient beaucoup d'acide osmique, provenant du chlorure osmique décomposé ; on sépare d'abord l'acide en soumettant la liqueur décantée à une distillation partielle, et recueillant le produit dans de l'ammoniaque. Après avoir filtré la liqueur qui reste, on la mêle avec un excès de carbonate sodique, on évapore le mélange jusqu'à siccité, et on calcine faiblement le résidu. Celui-ci consiste alors en oxyde susirideux et en chlorure sodique ; ce dernier corps s'extrait par l'eau. L'oxyde susirideux contient encore une quantité notable de fer, outre l'osmium et la soude. On le réduit à l'état métallique par un courant de gaz hydrogène. Après quoi on en extrait le fer et la soude au moyen de l'acide chlorhydrique concentré. Dans ce traitement, le résidu du platine perd en général 25 à 30 pour cent de son poids ; mais alors il n'est pas encore épuisé, et, par un second traitement avec la moitié de son poids de chlorure sodique et avec du chlore, il perd encore 5 à 7 pour cent, qui consistent en iridium, osmium et fer. Après ce traitement on peut encore extraire quelques centièmes de platine par l'eau régale. Ordinairement ce résidu contient aussi un peu d'argent à l'état de chlorure, qu'on peut d'abord séparer par l'ammoniaque.

3° Lorsqu'on opère sur l'osmiure d'iridium pur, dont le poids spécifique est de 18,644, et qui se présente, la plupart du temps, sous la forme de grandes paillettes cristallines très-brillantes, on n'a plus à craindre la présence des corps étrangers dont il vient d'être parlé. Après avoir calciné l'osmiure avec du nitre, on ajoute, à la masse, de l'acide nitrique en excès, et on distille l'acide osmique au bain-marie. L'acide nitrique dissout très-peu d'iridium, mais s'empare de la potasse. On dissout le nitrate potassique et le nitrate d'iridium dans l'eau, qui prend une couleur purpurine, belle, mais peu intense, et qui contient presque toujours du nitrate irideux en dissolution. En chassant l'excès d'acide par l'évaporation, la liqueur se colore fortement, et devient d'un vert foncé ; on peut en précipiter l'oxyde d'iridium en chauffant la liqueur à une douce chaleur.

L'oxyde d'iridium, extrait par l'acide nitrique, est lavé avec soin et traité par l'acide chlorhydrique concentré. Il se dégage du chlore, et la liqueur prend toujours une teinte verdâtre. Par l'ébullition elle prend, peu à peu, une couleur brune, en dégageant toujours du chlore ; ce chlore provient de l'acide nitrique, re-

tenu par l'oxyde d'iridium. On filtre la dissolution, on lave bien le résidu, et on verse du chlorure ammonique dans la liqueur filtrée. Au bout de quelque temps, il se dépose du chlorure double iridique et ammonique noir; la liqueur, qui est devenue d'un vert foncé, contient alors du chlorure double irideux et ammonique; on l'évapore à siccité. Les deux chlorures donnent, quand on les expose à une température élevée, du sel ammoniac, de l'acide chlorhydrique, du gaz nitrogène, et laissent de l'iridium métallique.

Le résidu, qui n'a point été dissous par l'acide chlorhydrique, contient de l'osmium d'iridium non décomposé, ainsi que de l'oxyde d'iridium à l'état insoluble, et assez souvent combiné avec de la silice provenant de la cornue, qu'on peut cependant enlever, en majeure partie, par l'ébullition avec du carbonate potassique. Il faut ensuite le calciner de nouveau avec du nitre, et recommencer l'opération encore une fois. Ordinairement il a besoin d'être pulvérisé avec plus de soin.

L'iridium obtenu par ces méthodes est rarement exempt d'osmium, qu'il retient avec beaucoup d'opiniâtreté. La meilleure manière de découvrir la présence de ce métal consiste à placer un peu d'iridium métallique sur le bord d'une feuille de platine, que l'on chauffe à la limite extrême de la flamme d'une lampe à esprit-de-vin; la flamme devient alors éclatante pour un instant, ainsi que je l'ai déjà dit en parlant de l'osmium. Si l'on porte ensuite la feuille jusqu'au milieu de la flamme, le métal y est réduit, et donne de nouveau une flamme brillante quand on le chauffe au bord de celle-ci. Ce phénomène peut être renouvelé un grand nombre de fois. Pour avoir de l'iridium parfaitement exempt d'osmium, il faut le chauffer dans un courant de gaz chlore. Il se combine alors avec le chlore et reste à l'état de chlorure irideux, tandis que le chlorure osmique s'échappe avec le chlore en excès. Si le gaz chlore est humide, la plus grande partie de l'osmium s'en va sous forme d'acide osmique, pendant que le chlore se change en acide chlorhydrique. On peut ensuite réduire le chlorure irideux, soit au moyen du gaz hydrogène à une très-douce chaleur, soit en l'exposant seul à une température très-élevée.

Par les méthodes qui viennent d'être indiquées, on obtient l'iridium sous forme d'une poudre métallique grise, parfaitement semblable au platine qui reste après la calcination du chlorure platinique et ammonique. C'est un des corps les plus réfractaires

que l'on connaisse. A la température où le platine est liquide, l'iridium ne donne pas le moindre indice de fusion ; seulement il se contracte un peu , devient d'un blanc d'argent et plus brillant. Chauffé sur de l'argile réfractaire, à la flamme du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, il s'enfonce dans l'argile fondue, sans être affecté par la fusion de celle-ci, ni par la température élevée. *Children* exposa de l'iridium à la décharge de sa colossale batterie électrique, et parvint ainsi à le fondre en un globule blanc, très-brillant, encore un peu poreux. Il trouva que le poids spécifique de ce globule était de 18,68. J'ai reconnu que la densité de l'iridium pulvérulent, extrait de l'oxyde par une forte calcination, était de 15,683. *Bunsen* a constaté que l'iridium peut être fondu sur du charbon à la flamme d'oxygène et d'hydrogène, telle qu'on l'obtient dans les appareils dont on se sert ordinairement pour chauffer des cylindres de chaux destinés à des représentations microscopiques. Le poids spécifique du métal fondu fut trouvé encore plus bas, savoir: 15,93. Cependant il se présente ici le même cas que pour le platine : de la silice est réduite au charbon, et on obtient un métal plus fusible contenant du silicium. L'iridium se rencontre à l'état natif, combiné à peu près avec $\frac{1}{5}$ de platine, et, dans cette combinaison, il possède, suivant *G. Rose*, un poids spécifique de 22,80. C'est là aussi le poids spécifique du platine. Il paraît s'ensuivre que l'iridium, à l'état fondu et compacte, doit avoir le même poids spécifique que le platine. Le composé naturel indiqué, contenant $\frac{1}{5}$ de platine, *G. Rose* l'a trouvé, en outre, cristallisé sous forme hexaédrique, qui appartient au platine (et aussi au fer). Il semble résulter de là que ces deux métaux sont isomorphes ; mais comme la combinaison de l'iridium avec l'osmium, ainsi que nous l'avons vu en parlant de ce dernier, a la forme d'un dodécaèdre hexagonal, l'iridium doit être dimorphe ; et comme l'osmium, l'iridium et le platine, ainsi que nous le verrons plus bas, sont isomorphes dans leurs chlorures, il est bien probable que cette isomorphie s'accompagne de dimorphie chez tous les trois corps, ce qui pourrait aussi indiquer deux états allotropiques. D'après *Regnault*, la chaleur spécifique de l'iridium est 0,03683. Quoique l'iridium ne puisse être ni fondu ni brasé, il est cependant assez facile de l'avoir en morceaux cohérents ; à cet effet, on prend de l'oxyde susirideux, tel qu'on l'obtient en calcinant les chlorures doubles avec du carbonate potassique ; on le

lave d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide chlorhydrique, et on le comprime fortement dans du papier gris, pendant qu'il est encore humide. On fait dessécher le grumeau ainsi obtenu, et on le réduit par une forte calcination. Il conserve sa forme et acquiert beaucoup de cohésion, de sorte qu'on peut en polir la surface; mais il est absolument impossible de l'aplatir, et il se réduit en poudre sous le marteau. L'iridium qui contient du platine peut être brasé, et jouit de quelque extensibilité. L'iridium fortement calciné, qui est blanc et brillant, ne s'altère pas au feu et ne se dissout point dans les acides. Celui qui a été réduit à une douce chaleur par le gaz hydrogène, s'oxyde lentement quand on le fait rougir; et, lorsqu'on le met digérer dans de l'eau régale, il donne à ce dissolvant une couleur brunâtre. Quand il est combiné avec du platine ou avec un autre métal, il se dissout en grande quantité dans de l'eau régale, en même temps que cet autre métal.

Il y a aussi plusieurs manières de réduire l'iridium par la voie humide. 1° Si l'on dissout le sulfure d'iridium dans l'acide nitrique, qu'on évapore la dissolution au bain-marie jusqu'à siccité, et qu'après avoir dissous le sulfate restant dans l'alcool concentré, on fasse digérer la dissolution pendant quelques jours à une douce chaleur, l'iridium se précipitera sous la forme d'une poudre noire, et tellement ténue qu'on ne peut l'obtenir plus divisé par aucun autre moyen. 2° Lorsque, après avoir mêlé le chlorure susirideux avec du formiate sodique, on fait digérer le tout à une douce chaleur, tant qu'il se développe encore de l'acide carbonique, l'iridium se précipite en flocons légers et noirs. Pour cette expérience on peut également faire usage des chlorures doubles; mais alors l'opération marche beaucoup plus lentement. 3° Par la digestion de l'oxyde susirideux avec de l'acide formique, tant qu'il se dégage encore de l'acide carbonique. Obtenu par ce moyen, l'iridium constitue une poudre qui n'a nullement l'aspect métallique, et ressemble plutôt à du noir de fumée. Cette poudre noircit les corps comme du noir de fumée, condense les gaz dans ses pores à l'instar du charbon, enflamme le gaz hydrogène, et possède cette propriété à un plus haut degré que le métal obtenu au moyen du chlorure ammonico-iridique; enfin elle se dissout dans l'eau régale avec la même facilité que le platine très-divisé. Ceci paraît démontrer d'une manière évidente que l'iridium s'y trouve dans une autre modification allotropique, et qu'il diffère par là de ce-

lui qu'on obtient après la calcination, ou tel qu'il reste après la dissolution du minerai de platine.

Il existe deux méthodes principales pour rendre l'iridium soluble. La première consiste à le calciner avec de l'hydrate potassique, ou avec du nitre, ou avec un mélange des deux corps; on obtient alors une combinaison de potasse et d'oxyde susirideux, au sortir de laquelle ce dernier peut se combiner par la voie humide avec les acides. L'autre méthode consiste à le réduire en poudre fine, à le mêler très-intimement avec un poids égal au sien de chlorure potassique ou sodique, et à faire rougir légèrement le mélange dans un courant de gaz chlore. Le chlore s'unit alors au métal, et il se forme un chlorure double iridique et potassique ou sodique, qui est soluble dans l'eau. Cette circonstance a été mise à profit, comme nous l'avons dit, p. 412, pour le procédé qui consiste à réduire à l'état soluble l'iridium et l'osmium d'iridium qui restent pendant la dissolution du minerai de platine.

L'atome de l'iridium pèse 1233,499, et il a pour symbole Ir. — *Tenant* a dérivé le nom d'iridium de la propriété qu'a ce métal de donner des dissolutions de toutes les couleurs de l'arc-en-ciel (iris). En effet, il en existe de roses, de rouges foncées, de jaunes, de vertes, de bleues et de pourpres, de sorte qu'il mérite bien son nom.

L'iridium a quatre oxydes, que l'on obtient en décomposant les chlorures correspondants par un alcali; ils sont proportionnels aux quatre premiers oxydes de l'osmium.

1^o *Oxyde irideux*. On le prépare en faisant digérer, avec une dissolution un peu concentrée d'hydrate potassique, le chlorure irideux, qui se forme quand on chauffe l'iridium dans le gaz chlore. L'oxyde se présente sous forme d'une poudre noire, pesante, et l'alcali est coloré en pourpre, ou quelquefois en bleu pur, par une certaine portion d'oxyde irideux qui s'y dissout. L'oxyde irideux lavé contient de la potasse, qu'on peut lui enlever à l'aide d'un acide, parce que dans cet état l'oxyde est insoluble dans les acides. Cette circonstance semble indiquer que cet oxyde a deux états isomériques; car on peut aussi l'obtenir tel qu'il se dissout facilement dans les acides. Si l'on précipite une dissolution de chlorure irideux, potassique ou sodique, par le carbonate potassique ou sodique, on obtient un précipité gris verdâtre volumineux, qui est de l'*hydrate*

irideux; il faut mettre le moins possible de l'alcali en excès, parce que l'hydrate s'y dissout, et forme avec lui une dissolution jaune verdâtre. Il est soluble aussi dans les acides; les dissolutions ont une teinte d'un gris verdâtre sale, et constituent une classe particulière d'oxysels. Au feu, cet hydrate perd son eau, mais il n'abandonne pas son oxygène à la chaleur rouge. Après avoir été calciné, l'oxyde irideux est insoluble dans les acides. Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Iridium.....	92,5	1
Oxygène.....	7,5	1

Poids atomique, \equiv 1333,499; formule, \equiv IrO ou Ir.

2° *Oxyde susirideux*. C'est cet oxyde qui se forme de préférence. Il se produit quand l'iridium est oxydé par la calcination, soit seul, soit avec de l'hydrate potassique ou avec du nitre. La meilleure manière de l'obtenir consiste à mêler le chlorure double iridique et potassique avec le double de son poids de carbonate potassique, à introduire le mélange dans un creuset d'argent ou de porcelaine, et à l'exposer à une légère chaleur rouge. Il se forme du chlorure potassique, et l'acide carbonique est mis en liberté sous forme de gaz, en même temps qu'un quart de l'oxygène de la potasse; les autres trois quarts restent en combinaison avec l'iridium. En dissolvant les sels dans l'eau, l'oxyde susirideux reste sous forme d'une poudre très-fine, de couleur noire tirant sur le bleu; cette poudre, ainsi que je l'ai déjà dit, passe facilement à travers le filtre quand on la lave. Dans cet état, l'oxyde contient un peu de potasse que l'eau seule ne saurait lui enlever, mais dont on peut le débarrasser par un acide quelconque. Quand il a été bien lavé et séché, il est noir. Il supporte la chaleur rouge-cerise sans rien perdre de son oxygène; mais, à une température qui excède celle où l'argent fond, il abandonne tout l'oxygène, et laisse de l'iridium métallique. Le gaz hydrogène le réduit sans le secours de la chaleur extérieure; cela paraît tenir à ce que l'oxyde susirideux possède, de même que le métal, la propriété d'opérer la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, réaction pendant laquelle il s'échauffe assez pour être réduit par l'hydrogène. Les corps combustibles le réduisent avec une violente détonation. Il est entièrement insoluble dans les acides, et inattaquable même

par le bisulfate potassique fondu et rouge. L'iridium métallique, qui n'a pas été fortement calciné, s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique du bisulfate, sans s'y dissoudre.

Quand on précipite, par la soude ou par la potasse, soit le chlorure susirideux, soit un des sels doubles qu'il forme avec le potassium ou le sodium, on obtient l'hydrate susirideux. C'est un précipité brun, volumineux, contenant de l'alcali en combinaison, qui ne peut pas être enlevé par le lavage. Quand on a employé de l'ammoniaque pour opérer la précipitation, il retient de cet alcali, et jouit alors de la propriété de faire explosion lorsqu'on le chauffe; mais l'explosion se fait presque toujours sans bruit, et la masse se trouve seulement lancée avec violence de tous côtés, ou bien emportée hors de la cornue: ce que l'on peut ensuite rassembler est de l'iridium réduit. L'hydrate susirideux qui contient de l'alcali se dissout dans les acides, et forme des oxysets particuliers, dont la dissolution est quelquefois d'un brun si foncé qu'elle ressemble assez à un mélange d'eau et de sang veineux.

L'oxyde susirideux se combine avec les bases salifiables; mais la combinaison saturée ne peut être produite que par la voie sèche. Si l'on chauffe un mélange d'iridium et de carbonate potassique au contact de l'air jusqu'au rouge blanc, le métal s'oxyde, chasse l'acide carbonique, et le sel devient jaune ou d'un jaune brunâtre. L'oxyde déjà formé peut être calciné légèrement avec du carbonate potassique, sans que les deux corps se combinent. Le meilleur moyen pour obtenir cette combinaison consiste à fondre le métal avec du nitre à la chaleur blanche. Le composé se dissout dans une petite quantité d'eau, tout au plus tiède; mais la dissolution, qui est d'un jaune brun, laisse déposer beaucoup d'oxyde quand on l'étend d'eau et qu'on l'abandonne à elle-même, ou qu'on la chauffe jusqu'à l'ébullition. La dissolution alcaline ne doit pas être filtrée; car le papier prend de suite une teinte verdâtre, et ramène l'oxyde susirideux dissous à l'état d'oxyde irideux, qui ne tarde pas à obstruer complètement les pores du filtre.

L'oxyde susirideux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Iridium.....	89,16	2
Oxygène.....	10,84	3
Poids atomique, = 2766,998; formule, = Ir ² O ³ ou Ir ³ .		

3° *Oxyde iridique.* On n'est point encore parvenu à obtenir cet

oxyde à l'état isolé. Il paraît se dissoudre dans les carbonates alcalins, ainsi que dans les alcalis caustiques. Si l'on fait bouillir une dissolution de chlorure double iridique et potassique avec du carbonate potassique, il se précipite avec effervescence un oxyde noir, mais ce n'est que de l'oxyde susirideux. Quoiqu'on n'ait pas encore pu isoler l'oxyde iridique, il forme cependant des oxysels particuliers de couleur jaune foncée, qui se dissolvent dans l'eau en lui donnant une teinte jaune ou jaune brunâtre, mais qui ne sont pas précipités par les alcalis.

L'oxyde iridique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Iridium.....	86,05	1
Oxygène.....	13,95	2

Poids atomique, = 1433,499 ; formule, = IrO^2 ou Ir.

4° *Oxyde susiridique.* Quand on calcine l'osmiure d'iridium le plus pur avec du nitre, et qu'au lieu de traiter la masse d'abord par l'acide nitrique, comme il a été prescrit plus haut, on la soumet de suite à l'action réunie de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique, on obtient, après avoir chassé l'acide osmique et l'acide nitrique en excès, une masse saline qui, séparée du résidu non dissous, évaporée à siccité et traitée par un peu d'eau, donne d'abord du chlorure potassique, et produit une dissolution presque incolore. La deuxième portion d'eau se colore en rose, et, en employant de petites quantités d'eau les unes après les autres, on peut se procurer d'abord des dissolutions roses, jusqu'à ce qu'enfin l'eau qu'on verse sur la masse prenne une couleur rouge jaunâtre. Dans cette opération il se forme deux sels doubles d'iridium et de potassium, tous les deux insolubles dans une dissolution saturée de chlorure potassique ; mais l'un de ces sels, celui dont les dissolutions sont roses, se dissout dans une liqueur moins chargée de chlorure potassique, tandis que l'autre est pour ainsi dire insoluble dans une liqueur qui contient de ce même chlorure. Ce dernier sel, qui constitue la plus grande partie de la masse, est le chlorure double iridique et potassique ; l'autre, qui est en quantité beaucoup moindre, est du chlorure susiridique et potassique. En mêlant la dissolution aqueuse de ce sel avec du carbonate potassique ou sodique, elle se trouble légèrement ; mais, en la mettant digérer à une douce chaleur, il se précipite un hydrate gélatineux, qui, jeté sur un filtre, est d'un jaune brunâtre ou

verdâtre, et ressemble tellement à l'hydrate rhodique, retiré des sels rhodiques dans les mêmes circonstances, qu'on ne saurait l'en distinguer au simple aspect. La liqueur alcaline qui passe en contient un peu en dissolution, et a pour cette raison une teinte jaunâtre. L'hydrate lavé renferme de l'alcali, dont on ne peut pas le débarrasser par le lavage, et qui est en proportion exactement suffisante pour former un sel double, quand on dissout l'oxyde dans l'acide chlorhydrique. Quand on chauffe l'hydrate sec dans un appareil distillatoire, il se décompose avec une décrépitation presque instantanée, et se trouve lancé hors du vase, l'eau et une partie de l'oxygène venant à se dégager tout d'un coup. Si l'on traite l'hydrate encore humide par l'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution jaune, et c'est seulement lorsque le sel commence à se dessécher qu'il prend la couleur rouge qui lui est propre. On n'a pas encore examiné la manière dont l'oxyde susiridique se comporte avec les oxacides. Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Iridium.....	80,435	1
Oxygène.....	19,565	3

Poids atomique, = 1533,499 ; formule, = IrO^3 ou $\ddot{\text{I}}\text{r}$.

Oxyde bleu d'iridium. Les chimistes qui examinèrent les premiers l'iridium, annoncèrent que ce métal possédait un oxyde bleu constituant un degré particulier d'oxydation. Mais il paraît que ce n'est qu'un composé d'oxyde irideux avec l'oxyde susirideux, car on l'obtient par une désoxydation partielle des dissolutions qui renferment l'oxyde susirideux et l'hydrate potassique, avec lequel on fait bouillir le chlorure irideux ; il se colore quelquefois en beau bleu, d'autres fois en beau pourpre. Ces teintes paraissent provenir de la combinaison des deux oxydes nommés, en deux proportions différentes. On obtient les mêmes couleurs en combinant ensemble les chlorures irideux et susirideux ; mais il n'est pas facile d'indiquer les circonstances qui déterminent la formation de ces composés, car on ne peut pas les produire à volonté. On peut toujours se procurer la combinaison bleue en versant de l'ammoniaque dans la dissolution d'un chlorure iridique double, et faisant digérer le mélange à une douce chaleur, jusqu'à ce que la majeure partie de l'ammoniaque soit volatilisée. L'oxyde bleu se trouve alors précipité presque entièrement, et on peut le recueillir sur un filtre. Si l'on évapore la dissolution, au lieu de la filtrer à temps, la

couleur bleue disparaît, et l'on obtient un sous-sel double de chlorure irideux avec l'ammoniaque. L'oxyde bleu se dissout dans les acides, particulièrement dans l'acide chlorhydrique; les dissolutions sont d'une belle teinte bleue foncée. Il contient toujours de l'alcali; celui qui a été précipité par l'ammoniaque décrépite fortement quand on le chauffe, et se réduit parfois avec explosion. Le chlorure susirideux et potassique produit quelquefois, en se desséchant, du chlorure iridique et potassique, mêlé avec un sel bleu foncé ou bleu vert que l'on peut séparer, par l'eau, du chlorure double iridique, car ce dernier est moins soluble. L'oxyde bleu peut être précipité de cette dissolution par la potasse caustique. Les proportions entre l'oxyde irideux et l'oxyde susirideux, qui font naître la combinaison pourpre et la combinaison bleue, ne sont point connues; mais il est probable que ce sont les mêmes que dans les combinaisons bleues du molybdène et du tungstène.

Les anciens chimistes, dans leurs données sur l'iridium, font mention de combinaisons incolores, qui se forment, selon eux, quand on mêle une dissolution colorée d'iridium avec du sulfate ferreux, de l'acide sulfureux ou de l'ammoniaque. Ces assertions paraissent reposer sur ce que les dissolutions des chlorures colorés peuvent être fort peu chargées, et cependant très-sensiblement colorées. Les réactifs cités les réduisent à l'état de sels irideux, qui sont verdâtres, mais qui ont une teinte jaunâtre quand ils sont étendus, et ne colorent même pas du tout une plus grande quantité de liquide; du moins je n'ai pas pu réussir à obtenir, par d'autres moyens, des combinaisons incolores d'iridium. Pour ce qui concerne l'action simultanée de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque, il est probable que ces corps exercent la même influence sur les dissolutions d'iridium que sur les sels de platine, qui donnent par là naissance à des sulfites incolores. Mais ceci n'a pas encore été examiné pour l'iridium.

Sulfures d'iridium. L'iridium s'unit au soufre avec un faible dégagement de lumière, quand on le chauffe jusqu'au rouge naissant dans du soufre gazeiforme. Mais, par ce procédé, l'iridium n'est saturé qu'incomplètement de soufre. Lorsqu'on mêle de l'iridium pulvérulent avec du carbonate potassique et du soufre, qu'on chauffe le mélange, et qu'on le maintient quelque temps à la fusion ignée, après que la formation du foie de soufre est achevée, on voit que l'eau avec laquelle on traite la masse refroidie,

die dissout une combinaison de sulfure d'iridium avec le sulfure alcalin. La solution a une couleur verte, et laisse, par l'addition d'un acide, déposer du soufre d'iridium. Ce que l'eau ne dissout pas, c'est du monosulfure d'iridium. La combinaison s'opère mieux par la voie humide, en décomposant la dissolution d'un chlorure par le gaz sulfure hydrique; on obtient alors un sulfure proportionnel au chlorure employé. Les sulfures obtenus de cette manière sont appelés, à l'instar des oxydes, sulfures irideux, susirideux, etc.; les différences qui existent entre leurs propriétés n'ont point été étudiées. Le chlorure susiridique rose est le plus difficile à précipiter. Lorsqu'il se trouve dans une dissolution avec d'autres chlorures d'iridium, on peut précipiter ceux-ci à l'aide du sulfure hydrique; en filtrant, on a une liqueur rose. Si l'on sature cette liqueur de sulfure hydrique, et qu'on l'expose, dans un flacon bien bouché, à une température de + 60 degrés, le sulfure susiridique se précipite également.

Les sulfures susirideux, iridique et susiridique sont d'un brun foncé tirant sur le jaune. Pendant le lavage, ils se dissolvent dans l'eau pure, à laquelle ils communiquent une couleur jaunée; c'est pourquoi il faut les laver avec une dissolution de sel ammoniac, ou avec de l'eau acidulée. Pendant la dessiccation, ils ne deviennent pas acides comme le sulfure platinique, ou du moins pas au point d'attaquer le papier sur lequel ils sont posés. Soumis à la distillation, ils donnent de l'eau, de l'acide sulfureux (provenant d'un commencement d'acidification du soufre pendant la dessiccation), et du soufre; il reste un sulfure gris, doué du brillant métallique, et semblable au sulfure plombique, qui n'abandonne pas son soufre à la chaleur rouge, et qui se transforme, par le grillage, en une poudre brune, paraissant être un soussulfate irideux. Ce sulfure gris est du sulfure susirideux. L'eau régale l'attaque à peine; la liqueur est colorée en vert par un peu de sulfate irideux, qui se dissout.

Les sulfures d'iridium sont tous des sulfobases. Mais ceux dont les degrés de sulfuration sont plus élevés, se combinent aussi avec les sulfures plus électropositifs qu'eux. Voilà pourquoi ils se dissolvent, soit dans le carbonate et l'hydrate potassiques, soit dans les sulfures et les sulfhydrates potassiques, sodiques ou ammoniques; les dissolutions sont d'un brun foncé. Quand on précipite le sulfure d'iridium de ces combinaisons par un

acide, on remarque qu'il est très-soluble dans l'eau. La liqueur d'où on l'a précipité ayant passé à travers le filtre, il se dissout peu à peu dans l'eau de lavage, et forme une dissolution d'un roux foncé. En mêlant cette dissolution avec une quantité suffisante d'acide, la plus grande partie du sulfure dissous se précipite de nouveau.

Le sulfure d'iridium, préparé par la voie humide, se dissout à froid, sans résidu, dans l'acide nitrique, tant qu'il est encore humide. La dissolution renferme, suivant le degré de sulfuration du métal, la quantité et la concentration du dissolvant, soit du sulfate irideux, et, dans ce cas, elle est d'un vert foncé; soit du sulfate susirideux, et alors elle est brune; soit enfin du sulfate iridique, qui lui donne une teinte orangée. Si l'acide nitrique est concentré, le sulfate qui vient de se former se précipite sous forme d'une masse brune non cristalline. On peut, au moyen de l'eau-forte froide, extraire le sulfure d'iridium d'un mélange de ce sulfure et du sulfure de platine, préparé par la voie humide.

D'après *Böttger*, on obtient un sulfure d'une nature particulière, en dissolvant le sesquichlorure d'iridium dans l'alcool, en mêlant la dissolution avec du sulfide carbonique, et l'abandonnant à elle-même dans un flacon bouché. Au bout d'une semaine, la liqueur se prend en gelée. On agite ensuite la masse, on la porte sur un filtre, on la lave à l'alcool, et on la fait bouillir avec des proportions d'eau renouvelée, puis on la presse et on la dessèche. Le sulfure métallique se forme ici aux dépens du soufre contenu dans le sulfide carbonique, pendant que le chlore s'unit au carbone de ce dernier, ainsi qu'au carbone et à l'hydrogène de l'alcool, pour donner naissance à des composés éthers. Le sulfure d'iridium s'unit à l'un de ces composés. Par l'ébullition du sulfure métallique dans l'eau, on fait dégager un gaz inflammable. Lorsque, par une ébullition répétée, il ne se dégage plus rien de ce gaz, il reste du bisulfure d'iridium, de couleur noire. Il est insoluble dans l'alcali caustique, et soluble dans l'eau régale.

Les sulfures d'iridium ont la composition suivante :

Le *monosulfure d'iridium* se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Iridium.....	85,98	I
Soufre.....	14,02	I

Poids atomique, = 1434,664; formule, = IrS ou Ir.

Le *sesquisulfure d'iridium* se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Iridium.	80,35	2
Soufre.	19,65	3

Poids atomique, = 3070,493 ; formule, = IrS³ ou Ir¹¹.

Le *bisulfure d'iridium* se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Iridium.	75,41	1
Soufre.	24,59	2

Poids atomique, = 1635,829 ; formule, = IrS² ou Ir¹¹.

Le *trisulfure d'iridium* se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Iridium.	67,15	1
Soufre.	32,85	3

Poids atomique, = 1836,994 ; formule, = IrS³ ou Ir¹¹.

Phosphure d'iridium. Quand on chauffe l'iridium dans du phosphore gazeux, les deux corps s'unissent avec un dégagement de lumière à peine sensible ; le composé obtenu par ce moyen n'est pas saturé de phosphore, et ressemble, par son aspect, parfaitement à l'iridium pur. Chauffé à l'air libre jusqu'au rouge, il brûle faiblement, et se convertit en phosphate irideux, mêlé avec de l'iridium métallique.

Carbure d'iridium. Ce corps se forme quand on tient un morceau d'iridium compacte dans la flamme d'une lampe à alcool, de manière qu'il soit entouré par elle de toutes parts. On voit alors paraître à sa surface des masses noires, semblables à des choux-fleurs, qui sont du carbure d'iridium, et qui prennent naissance, parce que le métal se combine avec le carbone de la vapeur alcoolique. Si on expose ce carbure à l'air, le carbone brûle ; mais quand on le fait tomber dans l'eau, on l'obtient sans qu'il soit décomposé. Il est noir, sans éclat, et comme le noir de fumée, il tache les corps qui le touchent. Il est facile de l'allumer, et il brûle comme de l'amadou, en laissant de l'iridium métallique. Il est formé, en centièmes, de 80,17 parties d'iridium et 19,83 de carbone, ce qui fait 1 atome d'iridium et 4 de carbone. Les oxydes d'iridium étant doucement chauffés dans du gaz hydrure de carbone, ou dans des vapeurs d'éther, d'essence de térébenthine, etc., sont réduits en carbure d'iridium, avec production de lumière.

Les combinaisons de l'iridium avec le *bore* et le *silicium* ne sont point connues.

Alliages d'iridium. L'iridium ne s'unit aux autres métaux qu'à l'aide d'une très-forte chaleur. Les métaux ductiles se combinent avec une assez grande quantité d'iridium, sans perdre leur ductilité. En traitant les alliages par l'acide nitrique, l'iridium reste sous forme pulvérulente; l'eau régale dissout une partie d'iridium ou même la totalité, quand l'alliage n'en contient pas beaucoup; et ce qui reste non dissous se trouve à l'état de poudre.

L'alliage d'iridium et d'*or* est ductile, et un peu plus pâle que l'*or*.

L'iridium et l'*osmium* forment un alliage natif, dont il a été question plusieurs fois. Il y a plusieurs variétés de cet alliage, qui ont des compositions différentes; en effet, il existe des combinaisons d'un atome d'iridium avec 1, 3, 4 atomes d'*osmium*. J'ai déjà dit, à l'histoire de l'*osmium*, que ces composés ont tous la même forme cristalline, et qu'ils forment des tables à six pans, appartenant au dodécaèdre hexagonal, avec un poids spécifique de 19,55 à 21,18. Il existe quelques grains non cristallisés, dont le poids spécifique n'est que de 15,78. Les alliages qui sont riches en *osmium* répandent l'odeur de l'acide osmique par le grillage à l'air; et l'alliage qui contient 4 atomes d'*osmium* perd à peu près les $\frac{3}{4}$ de son contenu en *osmium* par une calcination prolongée. On peut éliminer complètement l'*osmium* en opérant sur de petites quantités, et en s'y prenant de la manière suivante: Au moyen du chas d'un fil de platine, on fait tomber une goutte d'huile de térébenthine dans le creuset qui contient l'échantillon grillé et incandescent, et on ouvre le creuset; l'huile réduite en vapeur cède son charbon au métal avec déflagration. Lorsqu'on laisse ensuite arriver de l'air, il s'opère une nouvelle combustion; le métal et le carbone s'oxydent et se dégagent, de telle sorte qu'en répétant assez souvent cette opération, on finit par obtenir de l'iridium exempt d'*osmium*. Cette méthode ne réussit pas avec les grains qui contiennent seulement 1 atome d'*osmium*. — On prétend que l'*osmiure* d'iridium est susceptible de s'unir, par la fusion, à d'autres métaux. J'en ai fait l'essai avec le bismuth, le plomb et l'argent; j'ai obtenu un régule fondu, dans lequel les grains d'*osmiure* d'iridium étaient engagés, comme, à la température ordinaire, l'argent et le cuivre s'introduisent dans le mercure, lorsqu'ils sont amalgamés à la surface. Quand on dissout le métal,

les grains d'osmiure d'iridium restent sans avoir éprouvé le moindre changement. Il se comporte de même pour l'or. Sans cela, cette manière d'engager l'osmiure d'iridium par la fusion, dans un autre métal, serait peut-être un excellent moyen pour décomposer plus aisément cet alliage.

L'iridium peut former avec le mercure un amalgame, qui, d'après *Böttger*, s'obtient lorsqu'on verse une solution de chlorure d'iridium sodique sur un amalgame de sodium. L'iridium est précipité, et pris par le mercure qui s'épaissit. On peut ensuite concentrer l'amalgame en chassant l'excès de mercure par la distillation; mais l'iridium retient ce dernier avec tant de force, qu'on ne l'élimine pas par une faible chaleur. On peut l'enlever par l'acide nitrique bouillant.

L'iridium a reçu une application dans les arts. *Frick* découvrit, en 1834, qu'il fournit, pour la peinture sur porcelaine et sur émail, une couleur noire plus pure qu'aucune autre matière colorante employée à cet usage, et qui n'admet pas de comparaison. On peut aussi s'en servir comme matière colorante grise; et le noir, aussi bien que le gris, peut être employé à former des nuances avec d'autres matières colorantes. L'osmiure d'iridium est employé pour faciliter les distillations, comme nous l'avons indiqué dans le tome I^{er}, pag. 57.

4. Platine.

Le platine a été découvert en Amérique, où on l'a trouvé dans le sable aurifère; on essaya de l'employer à des ouvrages en métal, et on lui donna le nom de platine, qui est le diminutif du nom espagnol *plata*, argent, à cause de sa couleur, qui ressemble à celle de l'argent. Il a été apporté en Europe en 1741, par l'Anglais *Wood*, et décrit avec détail par un mathématicien espagnol, *Antoine d'Ulloa*. Il a d'abord été décrit comme métal particulier par *Watson*, dans les *Philosophical Transactions*, 1750. D'autre part, il fut décrit, comme un métal particulier, par le Suédois *Scheffer*, directeur de monnaie, dans les Mémoires de l'Académie de Stockholm, année 1752. Deux ans plus tard, l'Anglais *Lewis* le décrivit dans les *Philosophical Transactions*.

On l'appelait, dans l'origine, *platina del Pinto*, parce qu'on le trouva, pour la première fois, dans les sables aurifères du fleuve Pinto. Depuis, il a été trouvé dans différents endroits, soit au

Brésil, en Colombie, au Mexique et à Saint-Domingue, et plus récemment en Sibérie, sur le penchant occidental des monts Ourals, ainsi qu'à Bornéo. On ne l'a jusqu'ici trouvé en gisement que dans un seul endroit, savoir, dans les mines d'or près de Santa-Rosa, à Antioquia, dans l'Amérique méridionale; on l'y rencontre, d'après *Boussingault*, avec l'or, dans une gangue de syénite altéré. Dans le sable platinifère, il existe mêlé à d'autres minéraux, ce qui semble démontrer qu'il était primitivement contenu dans la serpentine, qui aura été détruite par des événements géologiques et enlevée par le lavage, en laissant les minéraux plus pesants, comme le fer chromé, le fer titané, la zirconne, l'hyacinthe. Ainsi, on trouve des grains de platine incrustés dans des fragments de fer chromé, et inversement ce dernier remplit les creux des fragments de platine. Comme ces minéraux se rencontrent dans la serpentine non platinifère, on présume qu'ils étaient primitivement renfermés dans cette roche avec le platine qui les accompagne.

On tire du sein de la terre la masse sablonneuse délitée, et on la lave à grande eau; les parties les plus pesantes restent. Elles se composent, 1° du minéral de platine proprement dit; 2° de l'osmium d'iridium; 3° de l'or; et 4° du fer chromé et titané, parmi lesquels se trouvent quelquefois de petites hyacinthes. On cherche d'abord à séparer l'or, et ce qui reste est extrait, soit par amalgamation, soit au moyen de l'eau régale faible, employée à froid. Les minerais de fer sont tellement plus légers que les autres, qu'il est facile de les en séparer par le lavage.

Le minéral de platine se compose de grains irréguliers, arrondis, plus rarement aplatis, de grandeur variable, souvent très-petits, et qui offrent de temps en temps quelques traces de cristallisation. *Alexandre de Humboldt* a rapporté d'Amérique un des plus gros morceaux de platine, ayant la grosseur d'un œuf de pigeon et pesant 1080,6 grains (environ 54 grammes). En 1828, on en a trouvé un à Nischne-Tagilsk, dans l'Oural, qui pèse plus de 5 kilogrammes, et un autre de 1^k,75, et cinquante-cinq autres, dont le plus petit est encore plus pesant que celui de l'Amérique. Les grains de platine renferment principalement du platine et du fer à l'état métallique, et en même temps un peu de cuivre, de palladium, de rhodium, et presque toujours un peu d'iridium. Quelques-uns de ces grains renferment tant de fer, qu'on peut en

dissoudre la plus grande partie dans l'acide nitrique, et qu'on peut les regarder comme du fer natif; mais ils sont rares, et presque toujours volumineux. Ordinairement, un grand nombre de grains de platine contiennent tant de fer, qu'ils sont attirés par l'aimant, et on en a même vu qui avaient des pôles très-prononcés. Le minerai de platine le plus riche en fer se rencontre à Nischne-Tagilsk, dans l'Oural. Il est d'un gris foncé, et renferme de 11 à 13 pour cent de fer. Une partie de ce minerai n'est pas attirable à l'aimant, ce qui paraît ne pas tant tenir à ce qu'il y a moins de fer, qu'à ce qu'il y a plus d'iridium. Le minerai de platine de Goroblagodat, dans l'Oural, est plus que tout autre exempt d'iridium dans l'état où ce métal passe dans les dissolutions; et c'est aussi ce minerai qui donne plus facilement du platine parfaitement pur. Il n'y a pas de différence très-sensible dans la composition des minerais de platine de l'Amérique et de l'Oural; ils renferment tous les mêmes métaux, et tout au plus quelques centièmes de rhodium et de palladium, mais souvent bien moins.

Le minerai de platine varie beaucoup d'aspect, suivant les localités où il se rencontre; mais en général il est, comme nous l'avons dit, mêlé avec les mêmes métaux, quoique en proportions variables, ainsi que le démontrent les analyses suivantes :

	NICHNE-TAGILSK, en Sibérie.		GOROBLA- GODAT, en Sibérie.	BARBACOAS, ANTIOQUIA, dans l'Amérique du sud.	CHOCO, dans l'Amérique du sud.	PINTO, dans l'Amérique du sud.
	non magnétique	magnétique				
Platine.	78,94	73,58	86,50	84,30	86,16	84,34
Iridium.	4,97	2,35	—	1,46	1,09	2,58
Rhodium.	0,86	1,15	1,15	3,46	2,16	3,13
Osmium.	—	—	—	1,03	0,97	0,19
Palladium.	0,28	0,30	1,10	1,06	0,35	1,66
Fer.	11,04	12,98	8,32	5,31	8,03	7,52
Cuivre.	0,70	5,20	—	0,74	0,40	—
Osmiure d'iri- dium et ma- tières étran- gères.	1,96	2,30	1,40	0,72	2,01	1,87
	98,75	97,89	98,92	98,08	101,17	101,29

Pour séparer la platine de tous les corps qui sont mêlés avec lui, on procède comme il suit :

On introduit le minerai dans une cornue tubulée, on y verse

de l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute un peu d'acide nitrique, et on adapte un récipient à la cornue. On élève la température jusqu'à ce que la dissolution commence à s'opérer, et quand l'action se ralentit, on ajoute une nouvelle portion d'acide nitrique. Quand on est arrivé au point où l'acide chlorhydrique commence à être saturé, on évapore la liqueur dans la cornue jusqu'à consistance de sirop. On la refroidit ensuite, on l'étend d'un peu d'eau, et on la décante du résidu non dissous. Le produit de la distillation contenu dans le récipient est ordinairement jaunâtre, parce que, pendant la dissolution, une partie des gouttelettes qui ont jailli sont entraînées par le gaz oxyde nitrique et les vapeurs, et ne retombent que dans le col de la cornue. Quelquefois on y trouve aussi, et par la même raison, des paillettes d'osmiure d'iridium. On cohobe, c'est-à-dire qu'on verse le liquide distillé sur le résidu, et on en redistille la plus grande partie. Si le minerai n'est pas encore décomposé, il faut y ajouter une nouvelle quantité d'eau régale. Tout le minerai de platine ne peut pas être dissous; il en reste toujours une portion contenant, soit des grains plus gros d'osmiure d'iridium qui n'avaient pas été triés, soit de petites paillettes brillantes du même alliage, qui se trouvaient engagées dans le minerai de platine lui-même, soit aussi de l'iridium métallique noir et pulvérulent. Assez souvent on y trouve en outre de petits grains d'hyacinthe, de quartz, de fer chromé, de fer titané, etc.

L'acide distillé doit être incolore; autrement il renferme encore du platine, et alors il faut le soumettre à une nouvelle distillation. Il répand une odeur d'acide osmique, et est traité d'après la méthode indiquée à l'article *Osmium*.

La dissolution du minerai est ordinairement d'un rouge foncé. Si elle dégage une odeur de chlore, cela annonce la présence du chlorure palladique, qu'il faut décomposer en faisant bouillir la liqueur; opération pendant laquelle il se volatilise du chlore, tandis qu'il reste du chlorure palladeux. On verse dans la liqueur limpide une dissolution saturée de chlorure potassique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Ce précipité, dont la couleur varie entre le jaune clair et le rouge de cinabre, consiste en chlorure platinique et potassique, mêlé avec plus ou moins de chlorure double iridique et potassique, auquel il doit sa couleur rouge. On recueille le précipité sur un filtre, et on le lave avec une dis-

solution étendue de chlorure potassique, jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus colorée en bleu par le cyanure ferroso-potassique. La liqueur filtrée contient alors du rhodium, du palladium, un peu de platine et d'iridium, du fer et du cuivre. Nous y reviendrons, en traitant du *palladium*; nous ne nous occuperons, pour le moment, que du chlorure double, qui a été lavé sur le filtre.

On dessèche ce sel, on le mêle exactement avec le double de son poids de carbonate potassique, et on chauffe le mélange dans un creuset de platine, en élevant vers la fin la température, jusqu'à ce que la masse commence à fondre. Le carbonate potassique décompose le chlorure double; il se forme du chlorure potassique, et le platine est réduit à l'état métallique, tandis que l'iridium reste sous forme d'oxyde susirideux. On enlève les sels d'abord par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique chaud; on dissout le résidu dans l'eau régale étendue : l'oxyde susirideux reste. Quand l'eau régale étendue n'agit plus sur ce résidu, on en emploie d'autre qui soit plus concentrée, et à laquelle on ajoute encore un peu de chlorure sodique; de cette manière, on parvient à dissoudre du platine contenant de l'iridium, et l'oxyde d'iridium reste pur. On précipite cette dernière dissolution par le chlorure potassique; on décompose le précipité par le carbonate potassique, comme la première fois, et on extrait le platine du résidu par le procédé déjà indiqué. La dissolution de chlorure platinique, exempte d'iridium, est d'un jaune pur, comme une dissolution étendue d'or. Il ne faut cependant pas oublier qu'il existe un chlorure de platine dont la dissolution dans l'eau est d'un brun très-foncé; cette dissolution ne se forme qu'en évaporant et chauffant doucement le chlorure platinique, cas dans lequel il se dégage du chlore, et elle ne peut pas être produite en dissolvant directement un chlorure de platine. — On verse du chlorure ammonique dans la dissolution jaune et limpide; il se forme un précipité jaune clair de chlorure double platinique et ammonique, vulgairement appelé *sel platinique ammoniacal*; et la portion de ce sel double, qui reste en dissolution, se précipite presque entièrement quand on dissout du sel ammoniac dans la liqueur. Si l'on veut épargner du sel ammoniac, on peut évaporer la dissolution jusqu'à siccité, et alors on obtient, sous forme solide, la portion de sel que la liqueur avait retenue.

Pour purifier le platine, *Döbereiner* prescrit de dissoudre

le minerai dans l'eau régale, et de mêler la solution avec de l'hydrate calcique pur, délité dans l'eau, d'abord jusqu'à saturation de l'excès d'acide, ensuite par petites portions successives, et en agitant continuellement jusqu'à ce que la liqueur présente une faible réaction alcaline. Ce procédé repose sur une découverte de *John Herschel*, d'après laquelle l'hydrate calcique ne précipite pas l'oxyde platinique dans l'obscurité ni à la lumière artificielle, tandis qu'il précipite les oxydes des autres métaux qui accompagnent le platine. Pour décomposer le chlorure platinique, il est indispensable, après l'avoir mêlé avec de l'hydrate calcique, de l'exposer immédiatement à la lumière directe du soleil; il se forme insensiblement du chlorure calcique et de l'oxyde platinique. Cependant on ne se sert pas ici de cette méthode de précipitation; car la dissolution précipitée est filtrée à l'abri de la lumière, la chaux dissoute y est saturée par l'acide chlorhydrique, et le platine est précipité par le sel ammoniac, comme nous l'avons déjà dit. Une petite quantité de palladium reste dans la solution. On peut aussi précipiter le platine par le zinc, et extraire ensuite le palladium par l'acide nitrique; mais la difficulté de se procurer du zinc distillé, absolument exempt de plomb, rend cette méthode de séparation moins certaine. Je n'ai pas eu l'occasion d'examiner si la chaux précipite les autres métaux complètement et sans mélange de platine; s'il en est ainsi, ce procédé mérite d'être employé de préférence.

Le sel platinique ammoniacal est desséché et chauffé dans un creuset jusqu'au rouge commençant: il se décompose en platine métallique qui reste, et en sel ammoniac, en acide chlorhydrique et nitrogène qui se dégagent. Mais l'action de la chaleur ne doit être que lente, car autrement les vapeurs de sel ammoniac entraîneraient un peu de chlorure platineux, qui communique une coloration verdâtre au sel qui se sublime.

Quand il ne s'agit pas d'avoir du platine absolument pur, on précipite de suite la dissolution du minerai de platine par le chlorure ammonique, et c'est de cette manière que la majeure partie du platine qu'on trouve dans le commerce est extraite du minerai. Mais alors le métal contient toujours de l'iridium, qui se dissout complètement avec lui dans l'eau régale, et dont on peut toutefois le débarrasser par le procédé qui a été décrit plus haut. D'après *Sobolewsky*, on obtient cependant du platine presque

exempt d'iridium, si la liqueur qui est précipitée par le sel ammoniac renferme un grand excès d'acide chlorhydrique, dans lequel le sel iridique ammoniacal se maintient dissous.

Le platine retiré du sel platinique ammoniacal forme une masse pulvérulente, ou spongieuse et peu cohérente, de couleur grise, qui n'a point d'éclat particulier, mais qui en acquiert de suite par le frottement; on l'appelle d'ordinaire *éponge de platine*. Le platine est si réfractaire, qu'on ne peut le fondre dans nos fourneaux; mais il jouit de la propriété de se ramollir à une certaine température très-élevée, quoique bien inférieure à celle où il fond; il s'agglomère alors absolument comme le fer, et on peut le braser. Il en résulte que, sans le faire fondre, on peut l'avoir sous forme cohérente. A l'aide d'une presse à vis, on comprime l'éponge de platine pur, à froid, dans un anneau en fer, et on chauffe le disque qui en résulte jusqu'au rouge blanc intense; dans cet état d'incandescence, on le reporte sous la presse, ou bien on le place sur une enclume, dans un anneau dont le diamètre intérieur correspond parfaitement à celui d'un lourd marteau. Au commencement, on élève peu le marteau à chaque coup, puis on chauffe de nouveau le platine jusqu'au rouge blanc; on le bat ensuite avec plus de force, et on continue ainsi jusqu'à ce qu'il soit assez cohérent pour qu'on puisse le forger avec un marteau à main. *Wollaston* découvrit une méthode plus simple encore; mais il en fit un secret, parce qu'il était, pour ainsi dire, le seul qui travaillât le platine à l'usage des chimistes. Cependant, peu de temps avant sa mort, il l'a publiée. Cette méthode consiste principalement à prendre du platine métallique très-divisé, et ne contenant ni des paillettes brillantes, ni des parties déjà cohérentes; à le délayer dans de l'eau, à le comprimer très-fortement, à l'état humide, dans un moule de métal. La masse, devenue ainsi compacte, est ensuite desséchée, et exposée, dans un creuset, à une violente chaleur blanche. Les molécules se réunissent par le ramollissement, et on peut ensuite travailler le culot au marteau. Le point capital est d'éviter que le métal n'entraîne de ces parties qui déjà sont d'un blanc poli ou agglomérées, car elles ne se laissent pas bien braser avec le reste de la masse. On obtient sans doute un métal cohérent, qui se laisse forger et travailler; mais lorsqu'il est sous forme de feuilles roulées et fortement rougi, il prend une surface inégale; et lorsqu'on l'emploie pour la fabrication des creusets,

ceux-ci se remplissent, à l'extérieur comme à l'intérieur, de petites vésicules dans tous les points où la cohésion n'est pas parfaite. Cette défectuosité rend le platine impropre aux usages chimiques. *Wollaston* essaya de remédier à cet inconvénient, et il y parvint complètement de la manière suivante : Il décomposa le sel platinique ammoniacal à une température aussi basse que possible ; il fit bouillir l'éponge de platine ainsi obtenue, d'abord avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure, et le réduisit en poudre dans un mortier de bois, avec un pilon de bois ; toutes les parcelles qui présentaient la moindre trace d'un éclat métallique furent soigneusement mises à part.

Jacquelain a cherché à éviter la formation de parcelles fondues, en employant, pour précipiter le chlorure platinique, un mélange de 1 partie de chlorure potassique et de $1\frac{1}{2}$ partie de sel ammoniac. Il obtint ainsi un mélange de sel double potassique avec le sel double ammoniac, qui, pendant la décomposition au rouge, laisse les parcelles métalliques les plus petites entourées de chlorure potassique. La décomposition s'effectue dans un creuset préalablement chauffé, dans lequel on introduit le sel peu à peu par petites portions. On attend que chaque portion soit décomposée avant d'en jeter une nouvelle ; enfin, la masse est complètement calcinée durant quinze à vingt minutes. Puis elle est d'abord traitée par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, ensuite elle est bouillie avec de l'eau pure, et brasée.

Déjà, plus anciennement, *Jeanetty*, orfèvre à Paris, était parvenu à extraire du minerai de platine un métal susceptible d'être forgé, avec lequel il faisait différents ustensiles de chimie. Sa méthode consistait à mêler trois parties de minerai de platine du Brésil, choisi, avec six parties d'arsenic blanc (acide arsénieux) et deux parties de potasse, et à faire fondre le mélange. Le fer et le cuivre étant oxydés aux dépens de l'acide arsénieux, passaient dans les scories salines. L'arsenic se combinait avec le platine. Une autre partie de l'acide arsénieux était décomposée, par l'affinité réunie de la potasse pour l'acide arsenique et du platine pour l'arsenic, en acide arsenique et en métal ; de sorte que l'on obtenait, au-dessous du sel fondu, un régule d'arséniure de platine. Cet alliage était refondu avec de l'acide arsénieux et de la potasse, et moulé en gâteau mince ; puis on chassait l'arsenic par le grillage, et on soumettait le platine, avec les précautions nécessaires, à

l'action répétée de la chaleur rouge et du marteau, de manière à le rendre compacte.

Le platine, tel qu'il sort des mains de l'ouvrier, est très-malléable ; sa couleur est d'un gris blanc, et tient le milieu entre celle de l'argent et de l'étain. Quand il est exempt d'iridium, on peut le tirer en fils très-déliés, et le réduire en feuilles très-minces, comme l'or et l'argent. Le platine, parfaitement pur, est beaucoup plus mou que l'argent, et prend un beau poli. Dans l'état ordinaire, c'est-à-dire quand il contient un peu d'iridium, il peut être tiré en fils du diamètre de $\frac{1}{1940}$ de pouce (environ $\frac{1}{11140}$ de millimètre), et il est plus solide et plus dur ; de sorte qu'il l'emporte en dureté sur le cuivre, mais le cède au fer. Aussi cet alliage naturel, quand la proportion d'iridium n'excède pas de certaines limites, rend-il le platine beaucoup plus fort et d'un emploi plus étendu. Un fil ayant 0,89 ligne (environ 0,178 millimètre) de diamètre, porte, d'après *Sickingen*, un poids de 225 livres, avant de se rompre. *Wollaston* a trouvé que des fils de platine, d'or et de fer, tirés par le même trou de filière, et par conséquent de même épaisseur, exigent, pour se rompre, des poids correspondant aux nombres 500, 590 et 600 ; d'où il résulte que le platine a presque la même ténacité que le fer. Le platine est le plus pesant de tous les corps connus jusqu'à ce jour. Son poids spécifique varie entre 21 et 22. *Wollaston* le fixe à 21,53. J'ai pesé un cube du poids d'une livre, de la fabrique de *Bréant*, de Paris, et j'ai trouvé sa densité de 21,45. Suivant *Klaproth*, elle est de 21,74.— Ce métal ne peut pas être fondu dans nos fourneaux ; mais, ainsi que je l'ai déjà dit, il se ramollit et peut être brasé. Il fond, soit dans la flamme alcoolique alimentée par le gaz oxygène, soit dans la flamme du mélange de gaz explosif. A une certaine température, il entre en ébullition et lance des étincelles comme le fer qui brûle, mais beaucoup moins brillantes. Si l'on fait brûler de l'éther dans une lampe à esprit-de-vin, et qu'on dirige du gaz oxygène dans la flamme, on parvient à fondre du fil de platine assez épais, et à le réduire en globules gros comme des pois. Assez souvent on trouve, à la surface des globules refroidis, des gouttelettes d'un verre incolore, qui est de l'acide silicique fondu, provenant du silicium qui était uni au platine.

J'ai dit, à l'article *Iridium*, que le platine se rencontre quelquefois en cristaux naturels appartenant à l'hexaèdre, et que dans

plusieurs de ses combinaisons il est isomorphe avec l'iridium et l'osmium. Par la voie humide, il n'est attaqué que par les corps halogènes ou par les liquides qui peuvent y donner naissance, par exemple par l'eau régale. Par la voie sèche, il est oxydé au moyen des alcalis caustiques s'il y a en même temps contact de l'air, et au moyen du nitre en employant la fusion. L'affinité que l'alcali a pour l'oxyde platinique augmente celle du métal pour l'oxygène, de telle façon que le métal s'oxyde, et que l'oxyde, ainsi formé, se maintient à une température à laquelle l'oxyde isolé perd de l'oxygène et se réduit en métal.

Déjà, dans le tome I, pages 110 et 152, j'ai fait mention de la propriété que possède le platine, d'exercer des influences catalytiques, et je reviens ici sur le même objet. La puissance de cette faculté repose jusqu'à un certain point sur l'état de division dans lequel se trouve le platine; elle est d'autant plus grande que le métal est plus divisé. Cependant cette propriété pourrait aussi dépendre en partie des différences allotropiques du métal. Le platine forgé n'est pas tout à fait dépourvu de cette faculté, mais il est bien moins actif à la température ordinaire. Le platine, au contraire, qui a été obtenu par la voie humide, c'est-à-dire précipité par un autre métal, comme le zinc, ainsi que celui qui a été réuni en morceaux compacts, présente l'action catalytique au maximum; le platine en éponge tient le milieu, et il est d'autant plus actif qu'il a été moins fortement calciné.

Le platine, doué d'une action catalytique, peut être préparé de différentes manières :

1° On fait fondre une partie de platine (même du minerai de platine) avec 2 parties de zinc, et on traite l'alliage ainsi obtenu par de l'acide sulfurique étendu d'eau : le zinc se dissout, et le platine se sépare pour ainsi dire à l'état naissant; ce que l'acide sulfurique est incapable de dissoudre est d'abord bouilli avec de l'acide nitrique, puis avec une lessive de potasse caustique, et enfin avec de l'eau. Après la dessiccation, il présente l'aspect d'une poudre gris foncé, nullement métallique.

2° On verse sur de l'oxyde platinique pulvérisé potassifère un excès d'acide formique, et on fait digérer le tout jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide carbonique : le métal reste sous forme d'une poudre grise foncée.

3° On verse de l'acide chlorhydrique étendu sur du sel plati-

nique ammoniacal ou sur du chloroplatinate potassique, et on y plonge du zinc pur. Le platine est par là assez promptement réduit : si le sel a été auparavant bien pulvérisé, on obtient le métal à l'état encore plus divisé. Il faut ensuite le traiter à chaud par l'acide nitrique, afin de le débarrasser du zinc.

4° On précipite une solution de chlorure platinique, acidulé d'acide chlorhydrique par une lame de zinc : celle-ci se recouvre de platine qui se détache de temps en temps sous forme de masses grises, qui sont débarrassées du zinc par un procédé semblable. Après la dessiccation, le platine forme souvent des morceaux compactes.

5° De toutes les méthodes pour préparer le platine doué de la force catalytique la plus complète, la suivante est, d'après *Liebig*, la plus avantageuse :

On dissout à chaud du chlorure platineux dans une lessive concentrée de potasse caustique, et, pendant que la liqueur est encore chaude, on y verse peu à peu de l'alcool, en remuant le mélange jusqu'à ce qu'il s'établisse une effervescence qui provient d'un dégagement de gaz acide carbonique, et qui est si forte, qu'il faut employer un vase très-grand pour ne rien perdre. Le platine se précipite sous forme d'une poudre noire. On décante la liqueur, et on fait bouillir le précipité successivement avec de l'alcool, de l'acide chlorhydrique, de la potasse, et enfin quatre ou cinq fois avec de l'eau, pour le débarrasser de tous les corps étrangers. Si l'alcool n'était pas complètement enlevé, la poudre prendrait feu pendant la dessiccation, et perdrait ses propriétés. Desséchée, elle ressemble à du noir de fumée, et tache les doigts : cependant elle ne consiste qu'en platine extrêmement divisé ; car, d'après *Liebig*, on peut la chauffer au rouge cerise, à l'air ou dans le gaz oxygène, sans qu'elle éprouve ni perte, ni changement dans les propriétés qui la distinguent ; mais, par l'incandescence, elle perd ces dernières en prenant l'aspect métallique. Chauffée dans du gaz hydrogène exempt d'oxygène, elle ne produit point d'eau ; sous le brunissoir, elle donne un trait métallique d'une couleur grise, semblable à celle du platine. Elle se dissout facilement et sans résidu dans l'eau régale.

On obtient, en outre, divers composés de platine qui possèdent la même force catalytique : ainsi, lorsqu'on fait bouillir du sulfate platinique ou du chlorure platineux avec de l'alcool, le platine se

sépare sous forme d'une poudre noire, terreuse. Cette poudre est formée de platine, uni à du carbure d'hydrogène (élayle), dont je parlerai à la fin de la chimie végétale, en décrivant les produits de décomposition de l'alcool, traités par les sels platiniques.

Les effets du platine, considéré comme agent chimique, sont, en résumé, les suivants :

1^o *Il absorbe des gaz*, tout comme le charbon de bois, mais en beaucoup plus forte proportion que celui-ci. Le platine, réduit d'après la méthode de *Liebig*, passe à cet égard pour le plus efficace. Les gaz ne se combinent pas chimiquement avec le platine, mais ils se condensent souvent avec une très-grande force dans les interstices de celui-ci. Si l'on en retire ces gaz simultanément par la chaleur et le vide, l'air qu'on y fait ensuite arriver s'y condense en produisant une chaleur qui peut aller presque à l'incandescence, et le carbure d'hydrogène, que renferme le platine, brûle.

Doebereiner indique que 5 décigrammes de platine, précipités par du zinc, absorbent 13 millimètres cubes de gaz hydrogène. Mais le platine, réduit par l'acide formique, n'absorbe pas d'hydrogène; tandis que le platine, préparé par l'une ou par l'autre manière, absorbe le gaz oxygène dans la même proportion. Le platine en éponge absorbe 30 à 40 fois son volume de gaz ammoniac; cependant, si le gaz est mêlé d'air atmosphérique, celui-ci n'est pas absorbé. Le platine, saturé de gaz ammoniac, n'a plus rien de sa force catalytique, tant qu'il y a de l'ammoniaque.

D'après les expériences du même chimiste, le platine n'absorbe pas le nitrogène de l'air, mais seulement l'oxygène. Celui qui a été préparé d'après la méthode de *Liebig*, passe pour absorber 250 fois son volume de gaz oxygène. *Doebereiner* calcule, d'après le poids spécifique du platine, que $\frac{1}{4}$ du volume de celui-ci n'est formé que de pores dans lesquels le gaz se condense, et qui s'y trouverait ainsi autant comprimé que sous une pression de 1000 atmosphères. Il faut sans doute beaucoup rabattre de ce calcul; néanmoins il restera toujours une force de condensation qui excite l'étonnement.

Il est donc démontré que le platine, comme le charbon, absorbe divers gaz dans différentes proportions. Ce serait sans contredit un travail fort intéressant de soumettre, sous ce rapport, le platine à des expériences variées, et analogues à celles qu'on a faites avec le charbon. Il mérite aussi d'être examiné

comment le platine se comporte à l'égard des gaz, suivant les méthodes de sa préparation.

2° *Il détermine des combinaisons.* Nous avons déjà indiqué, à l'article *Hydrogène*, la combinaison de celui-ci avec le gaz oxygène. La condensation du gaz oxygène peut sans doute y prendre part; mais *Ermann* a constaté qu'un fil de platine mince, chauffé à $+50^{\circ}$, détermine la combinaison du gaz avec tant de promptitude, que le fil ne tarde pas à rougir en même temps que les gaz s'enflamment; *Faraday* a trouvé, de son côté, que les gaz oxygène et hydrogène, dans lesquels on a plongé une lame de platine froide, diminuent peu à peu de volume, en donnant naissance à de l'eau. Quant à l'application de cette propriété du platine pour déterminer la quantité d'oxygène contenue dans l'air, voyez l'article *Eudiométrie* dans le dernier volume.

Nous avons déjà dit, à l'article *Acide sulfureux*, dans le tome I, que cet acide peut, à l'aide du platine et à une certaine température élevée, s'unir au gaz oxygène pour former de l'acide sulfurique anhydre.

Woehler mêla des rognures de liège avec un peu de sel platinique ammoniacal, et carbonisa le mélange dans un creuset couvert. Une autre partie de rognures de liège fut carbonisée de la même manière, mais sans mélange de platine. Le charbon mêlé de platine s'enflamma à l'air à une température bien inférieure à celle qui était nécessaire pour enflammer le charbon exempt de platine. Dès qu'il y a un point en ignition, le charbon platinifère continue à brûler lentement comme de l'amadou, tant qu'il reste encore du platine. Le charbon non platinifère s'éteint bientôt.

Quelques gouttes d'esprit-de-vin qu'on fait tomber sur la poudre de platine catalytique développent sur-le-champ l'odeur de l'acide acétique, et au bout de quelques instants le platine devient incandescent par la combustion des éléments de l'alcool, qui se changent en acide carbonique et en eau. Le moindre grain de ce platine, tombant sur du papier imbibé d'alcool, devient aussitôt incandescent, et continue à rougir, tant qu'il est en contact avec les vapeurs d'alcool. Lorsqu'on recouvre une tasse de porcelaine d'une mince couche d'alcool et qu'on y jette du platine, de manière que le métal, aussi bien que l'alcool, soient en contact avec l'air, il y a absorption d'oxygène et formation d'acide acétique, d'acétal et d'eau, tant qu'il reste des matériaux pour former ces

corps. Si l'on emploie de l'esprit-de-bois, on n'obtient que de l'acide formique et de l'eau. Le platine, imprégné de gaz oxygène, qu'on jette dans de l'alcool, transforme ce dernier en acide acétique tant que l'oxygène condensé suffit pour le produire. En le plongeant dans de l'acide formique ou oxalique, il se dégage du gaz acide carbonique.

D'après les expériences de *Kuhlmann*, le platine en éponge, plongé dans un mélange d'air atmosphérique humide avec du gaz oxyde nitrique ou du gaz ammoniac ou du gaz cyanogène, peut, à $+300^{\circ}$, produire de l'acide nitrique; l'hydrogène de l'ammoniaque donne de l'eau, et le carbone du cyanogène fournit de l'acide carbonique.

3^o *Il provoque des transpositions d'éléments dans des combinaisons déjà formées.* Suivant *Döbereiner*, le platine, introduit dans une solution de nitre, mêlée d'hydrate potassique et d'alcool, détermine la formation d'acide carbonique et d'ammoniaque par la transposition des éléments de l'alcool et de l'acide nitrique; le platine en éponge, plongé dans un mélange de gaz oxyde nitrique et de gaz hydrogène, produit, sans le concours de la chaleur extérieure, de l'ammoniaque et de l'eau; dans un mélange de gaz cyanogène avec du gaz hydrogène, il donne, avec le concours de la chaleur extérieure, du cyanure d'ammonium; dans un mélange de gaz oxyde nitrique et de gaz élayle (CH), il forme du carbonate ammonique; enfin, dans un mélange de gaz oxyde nitrique et de vapeurs d'alcool en excès, il détermine la formation de cyanure d'ammonium, de carbonate ammonique, de gaz élayle, d'eau et de charbon qui se sépare.

4^o *Il détermine la séparation des éléments de corps déjà combinés.* La décomposition du suroxyde hydrique, que nous avons déjà citée à l'article de ce corps, fournit une preuve de ce mode d'action.

Ces exemples doivent suffire pour donner une idée de la force catalytique du platine, dont on ne connaît pas encore certainement tous les effets. La découverte de cette faculté du platine ne se fit pas tout d'un coup. *Humphry Davy* constata, en 1821, la propriété qu'a un fil de platine de se maintenir incandescent dans un mélange de vapeurs d'alcool et d'air atmosphérique, et il l'appliqua à la construction de la lampe des mineurs, qui, d'après lui, porte le nom de *lampe de Davy*. En 1823, *Edmond Davy* découvrit que le précipité obtenu par l'action de l'alcool sur le

sulfate platinique devient, lorsqu'on l'humecte d'alcool, incandescent, sans l'intervention de la chaleur extérieure, et qu'il peut transformer l'alcool en acide acétique. Et, en 1827, *Döbereiner* trouva que l'éponge de platine est rougie par le gaz hydrogène qu'on y fait arriver par un soufflage, et que ce gaz finit par s'enflammer. J'ai déjà dit, en parlant de la force catalytique, dans le tome I, que cette propriété appartient aussi à d'autres corps; mais le platine la possède à un degré plus éminent qu'aucune autre substance. L'iridium et l'osmium sont, sous ce rapport, presque aussi actifs que le platine; le palladium et le rhodium le sont un peu moins; mais de ces corps à d'autres, tels que l'or, l'argent; le charbon, il y a une grande distance sous le rapport de la force catalytique.

Le platine perd peu à peu cette force à l'air libre. Ce n'est pas parce que cette force n'est que passagère, mais c'est parce qu'elle s'exerce insensiblement sur des matières qui existent dans l'air, et qui se condensent et se transforment: le métal se recouvre par là d'un enduit mince, quoiqu'en général invisible, qui s'oppose au contact immédiat de l'air. Si ces matières sont combustibles, la force catalytique est bientôt rétablie par une légère calcination. Mais si elles ne sont pas par là complètement volatilisées, il faut avoir recours à un autre moyen. A cet effet, on fait d'abord bouillir le platine avec de l'acide nitrique ou avec de l'ammoniaque caustique, on le lave et on le dessèche; il recouvre ainsi sa force.

Parmi les autres matières qui agissent d'une manière nuisible sur le platine catalytique, on remarque surtout l'acide chlorhydrique gazeux ou liquide. Le gaz oxygène, condensé dans le platine, se combine avec l'hydrogène de l'acide chlorhydrique pour former de l'eau, et le chlore recouvre le métal d'une couche de chlorure qui en détruit totalement la faculté catalytique. Celle-ci est alors le mieux rétablie, lorsqu'on fait bouillir le métal avec de l'acide sulfurique qui dégage de l'acide chlorhydrique, et dissout un peu d'oxyde platiné. L'acide est ensuite lavé à l'eau, et le platine est nettoyé avec un peu d'eau ammoniacale. En général, l'ébullition avec l'acide sulfurique est un moyen sûr pour rétablir la force catalytique du platine, quelle que soit la cause qui l'ait fait perdre.

Le poids atomique du platine est exactement le même que celui de l'iridium, savoir, 1233,499. Le platine a pour symbole Pt.

Oxydes de platine. On ne connaît avec certitude que deux degrés d'oxydation du platine : l'oxyde platineux et l'oxyde platinique.

1° *Oxyde platineux.* On l'obtient sous forme d'une poudre noire, quand on fait digérer le chlorure platineux avec la potasse caustique. L'excès d'alcali dissout une portion d'oxyde et prend une teinte verte, qui peut devenir assez foncée pour que la liqueur ressemble à de l'encre. L'oxyde platineux peut être précipité de cette dissolution par l'acide sulfurique. La poudre noire est de l'*hydrate platineux*. Exposée à l'action de la chaleur, elle donne d'abord de l'eau, puis du gaz oxygène, et laisse du platine métallique. L'hydrate platineux détone faiblement avec les corps combustibles. Les acides le dissolvent lentement, de manière à donner naissance à des sels platineux, dont la dissolution est d'un vert tirant sur le brun.

Suivant *Döbereiner*, on obtient l'oxyde platineux en mêlant le chlorure platinique avec de l'eau de chaux, et exposant le mélange à la lumière directe du soleil : il se précipite de l'oxyde platinique, combiné avec de la chaux et du chlorure de platine. Ce précipité est calciné dans un creuset de platine couvert : l'oxyde platinique calcique se change ainsi en oxyde platineux calcique, et le chlorure platinique en chlorure calcique et en oxyde platineux. Après le refroidissement, il reste une masse de couleur foncée, à laquelle l'eau enlève du chlorure et du nitrate calciques. L'oxyde platineux, bien lavé, est une poudre violette foncée, qui ne se dissout pas dans les oxydes, à l'exception de l'acide oxalique; et même celui-ci, après une longue digestion, n'en dissout qu'une trace.

L'oxyde platineux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Platine.	92,5	1
Oxygène.....	7,5	1

Poids atomique, = 133,499; formule, = PtO ou Pt.

2° *Oxyde platinique.* Il est difficile d'isoler cet oxyde complètement; car, quand on n'emploie pas un excès d'alcali, on obtient ordinairement un soussel, ou, quand l'alcali prédomine, il se forme une combinaison de ce dernier avec l'oxyde. Pour l'obtenir plus pur, on dissout du sulfate platinique dans l'eau, et on décompose la solution par le nitrate barytique, d'où résulte du sulfate barytique et du nitrate platinique. On peut précipiter de ce sel la moitié de l'oxyde platinique à l'aide de la soude caustique;

si l'on ajoute une plus grande quantité d'alcali, il se précipite un soussel, qui devient blanc par la dessiccation. L'oxyde platinique précipité est à l'état d'*hydrate* ; il est brun rougeâtre, volumineux, et parfaitement semblable à l'oxyde ferrique précipité par l'ammoniaque. Il se contracte beaucoup par la dessiccation ; mais sa couleur ne devient guère plus foncée. Chauffé dans un vase distillatoire, il abandonne d'abord son eau et devient noir, puis il perd son oxygène, et laisse du platine métallique.

Wittstein prescrit de précipiter l'oxyde platinique en traitant la solution de nitrate platinique, exempte d'acide sulfurique, par du carbonate calcique ; de faire digérer le précipité, qui contient de la chaux, par de l'acide acétique, pour enlever la chaux ; et de le laver ensuite avec de l'acide acétique étendu, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus précipitée par de l'acide oxalique. Le résidu est une poudre brune d'ombre qui, soumise à la chaleur, se décompose avec explosion ; il renferme par conséquent de l'acide acétique.

Doebereiner mêle du chlorure platinique avec du carbonate sodique en excès, évapore jusqu'à siccité, et chauffe le mélange doucement ; le chlorure et le carbonate sodiques en excès sont ensuite convenablement enlevés par l'eau. Il reste un composé insoluble, formé de 1 atome de soude, 3 atomes d'oxyde platinique et 6 atomes d'eau ; la soude en peut être enlevée par l'acide nitrique, sans que cet acide dissolve l'oxyde platinique.

L'oxyde platinique se combine avec les acides, et forme avec eux des oxysels particuliers, qui sont jaunes ou roux : il n'y en a qu'un petit nombre qui aient été étudiés. Il a une affinité prononcée pour les bases, et forme des combinaisons insolubles avec les alcalis, les terres alcalines, les terres proprement dites, et plusieurs oxydes métalliques. Pour se procurer la combinaison de l'oxyde platinique avec la potasse, il faut mêler le chlorure double platinique et potassique avec un excès d'hydrate potassique, ajouter au mélange un peu d'eau, afin que la masse fonde à l'aide de la chaleur, et la chauffer peu à peu jusqu'au rouge obscur. La masse refroidie est d'un rouge cinabre. On enlève l'excès d'alcali et le chlorure potassique par l'eau, qui ne dissout que des traces d'oxyde. Le résidu est lavé sur un filtre avec de l'eau. On obtient ainsi un composé qui ressemble à de la rouille. Pendant le lavage, il traverse volontiers le papier, en formant avec l'eau pure

un lait jaunâtre; cependant la majeure partie reste sur le filtre. Il contient 7 pour cent de potasse, qui ne peut point être enlevée par l'eau. Il se dissout avec lenteur, mais complètement, dans l'acide chlorhydrique. Les acides sulfurique et nitrique ne paraissent point exercer d'action dissolvante sur lui; mais ils s'emparent de l'alcali, qui est remplacé par une portion de l'acide employé. Calciné jusqu'au rouge naissant dans des vases distillatoires, il abandonne la moitié de son oxygène, et laisse une combinaison de potasse et d'oxyde platineux, dont la couleur est foncée. Il détone fortement avec les corps combustibles.

La combinaison de l'oxyde platinique avec l'ammoniaque est explosive, et porte le nom de *platine fulminant*. Elle a été découverte par *Ed. Davy*. On l'obtient de la manière suivante : On dissout le sulfate platinique dans l'eau, et on le précipite par l'ammoniaque. Le précipité est un soussel double, que l'on décompose en le faisant digérer avec une dissolution étendue d'hydrate sodique; la combinaison d'oxyde platinique et d'ammoniaque reste alors à l'état de pureté. Après avoir été lavée et séchée, elle représente une poudre d'un brun foncé, qui ne fait explosion qu'à + 214 degrés, mais avec la même violence que l'or fulminant. Elle ne fait explosion ni par l'étincelle électrique, ni par le choc ou la percussion. Elle n'absorbe pas le gaz ammoniac. L'acide sulfurique la dissout, en prenant une teinte brune foncée; l'acide nitrique et chlorhydrique n'agissent pas sur elle. Dans le gaz acide chlorhydrique, elle se transforme peu à peu en sel platinique ammoniacal.

L'oxyde platinique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Platine	86,05	1
Oxygène	13,95	2

Poids atomique, = 1433,499; formule, = PtO_2 ou Pt .

En faisant l'histoire de l'osmium et de l'iridium, nous avons parlé d'un degré d'oxydation intermédiaire entre les oxydes osmium et osmique, irideux et iridique. Il est naturel de présumer que le platine a également un *oxyde susplatineux*. *Edmond Davy* assure que, quand on décompose le platine fulminant par l'acide nitrique bouillant, il reste un oxyde de platine, dont la composition correspond à celle d'un semblable oxyde intermédiaire. Lorsqu'on calcine le platine fortement et pendant longtemps avec de

l'hydrate ou avec du nitrate potassique, on obtient un oxyde jaune verdâtre, auquel on peut enlever la potasse, jusqu'à un certain point, par le lavage. Mais cet oxyde est rarement exempt de platine métallique, qui reste, quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique. Si l'on soumet le composé d'oxyde platinique et de potasse à une nouvelle et forte calcination avec de l'hydrate potassique, on obtient un composé de potasse et d'oxyde platinique bien plus foncé en couleur, qui, après avoir été lavé avec de l'eau, se dissout sans résidu dans l'acide chlorhydrique, avec lequel on le fait digérer. La dissolution, mêlée avec du chlorure potassique, donne d'abord beaucoup de chlorure double platinique et potassique; puis, après l'évaporation, un sel prismatique rouge, qui est du chlorure double platineux et potassique. Il est donc évident que l'oxyde ainsi obtenu contient plus d'oxygène que l'oxyde platineux, et moins que l'oxyde platinique; mais, dans les essais que j'ai tentés pour l'analyser, je n'ai jamais trouvé le chlorure platineux dans une proportion fixe et invariable par rapport au chlorure platinique, et j'ai toujours vu qu'il se comportait comme un mélange indéterminé d'oxyde platineux et d'oxyde platinique. L'existence de l'oxyde susplatineux est donc encore douteuse.

Platine et hydrogène. Il n'est pas bien certain que le platine puisse se combiner avec l'hydrogène; cependant, les combinaisons qu'on obtient par les procédés suivants paraissent le rendre vraisemblable. On précipite par l'ammoniaque un mélange de chlorure platinique et de chlorure ferrique, on lave bien la combinaison des deux oxydes métalliques, et, après l'avoir séchée, on la réduit, au rouge naissant, dans un courant de gaz hydrogène. Le métal réduit est jeté de suite dans l'acide chlorhydrique; et le fer étant dissous par la digestion, il reste un corps noir n'ayant pas d'aspect métallique. Desséché et mis en contact avec l'alcool, il ne s'enflamme pas; mais quand on le chauffe il prend feu bien au-dessous du rouge, détone légèrement, et est lancé de tous côtés. En vase clos, il se décompose sans explosion. *Boussingault* a analysé cette combinaison, et il a constaté que, chauffée dans du gaz oxygène, elle produit 1,19 pour cent de son poids d'eau, et que, par conséquent, elle ne renferme guère plus de 0,132 d'hydrogène, qui probablement n'est que du gaz hydrogène absorbé et comprimé. Mais il y trouva 20 pour cent de fer que l'acide chlorhydrique n'avait pas enlevé, ce qui tenait peut-être à ce

que cet acide n'avait pas exercé son action pendant assez longtemps, ou à ce qu'il était trop peu concentré. *Döbereiner* pense que le composé en question renferme du gaz oxygène absorbé, qui y oxyde, par la chaleur, instantanément une petite quantité d'hydrogène chimiquement combiné, et occasionne ainsi une explosion. Quoi qu'il en soit, ce composé exige de nouvelles recherches. Il est possible que la petite quantité d'hydrogène qui s'y trouve, et dont l'existence y a été démontrée par *Boussingault*, provienne de ce que le platine se trouve encore en grande partie combiné avec le fer.

Lorsqu'on fait fondre du platine avec du potassium, et qu'on traite l'alliage par l'eau, qui oxyde le potassium et le dissout, le platine se précipite en paillettes noires, qui sont analogues, par leur nature, à la combinaison précédente, et que *Humphry Davy* regarde comme de l'hydrure de platine.

Sulfures de platine. Le platine s'unit au soufre par la voie sèche et par la voie humide. Si l'on chauffe du platine très-divisé dans la vapeur de soufre, ces deux corps se combinent avec dégagement de lumière. La combinaison est très-rarement saturée. Elle est grise, et jouit de l'éclat métallique. Nous ne connaissons au platine que deux degrés de sulfuration.

1° *Sulfure platinéux.* On l'obtient en triturant bien un mélange de sel platinique ammoniacal et de soufre, et le chauffant dans une cornue jusqu'à ce que tout le sel ammoniac et le soufre en excès soient chassés. Le sulfure qui reste est gris et d'un aspect métallique, semblable à celui du platine seul. Pour le préparer par la voie humide, on décompose du chlorure platinéux par un sulfhydrate. Après l'avoir lavé, on peut le dessécher, sans qu'il soit décomposé. Quand on le chauffe en vase ouvert, le soufre brûle, et il reste du platine.

Le sulfure platinéux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Platine.....	85,98	1
Soufre.....	14,02	1

Poids atomique, = 1434,664; formule, = PtS ou Pt.

Sulfure platinique. On l'obtient en dissolvant dans l'eau du chlorure platinique, et versant la dissolution, goutte à goutte, dans un sulfhydrate; ou l'on décompose une dissolution de chlorure double platinique et sodique par le gaz sulfide hydrique. (Si l'on

fait arriver ce gaz dans une dissolution ordinaire de platine, il se forme un précipité, qui détone partiellement quand on le chauffe.) Le sulfure platinique est d'un brun foncé, et devient noir par la dessiccation. Si on le fait dessécher au contact de l'air, une partie de son soufre se transforme en acide sulfurique, et il se produit une si grande quantité de ce dernier, que le sulfure reste humide, et que, quand on le dessèche sur du papier, celui-ci est carbonné par l'acide sulfurique. En le desséchant dans le vide sur de l'acide sulfurique, il n'est pas altéré. Soumis à la distillation, il abandonne au rouge naissant la moitié de son soufre, et laisse du sulfure platineux.—Si, d'après *Döbereiner*, on introduit du sulfure platinique desséché à l'air dans du gaz oxyde carbonique, celui-ci est décomposé; la moitié de son carbone se combine avec le sulfure platinique, et le gaz se transforme en acide carbonique, en prenant un volume moitié moindre.

En dissolvant du chlorure platinique dans de l'alcool, et mêlant la solution avec du sulfide carbonique, on obtient, comme pour l'iridium, un sulfure de platine, qui se prend en gelée dans la liqueur. Après avoir été épuisé par l'ébullition et desséché dans le vide, il est d'un gris noir, et conduit l'électricité; son poids spécifique est 7,224, et il s'acidifie promptement à l'air. Il n'est pas attaqué par les alcalis, ni par l'acide nitrique de 1,12 poids spécifique; mais l'acide nitrique fumant le transforme en sulfate platinique. Si on le laisse s'acidifier à l'air, il reste un sulfure de platine qui possède la faculté de convertir l'alcool en acide acétique; mais il ne devient pas incandescent par les vapeurs alcooliques.

Les deux sulfures de platine constituent des sulfobases, et le sulfure platinique se combine avec les sulfobases plus électropositives que lui; de là vient qu'il se dissout dans les alcalis caustiques, dans les carbonates, les sulfhydrates et les sulfures alcalins, quoique en petite quantité. Les dissolutions sont d'un brun foncé; et quand on y verse un acide, le sulfure se précipite, coloré en brun châtain. Le sulfure platinique se dissout, à l'aide de la chaleur, dans l'acide nitrique concentré, en passant à l'état de sulfate platinique.

Le sulfure platinique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Platine	75,41	1
Soufre,	24,59	2

Poids atomique, = 1635,829 ; formule, = PtS^2 ou Pt .

Phosphure de platine. Le platine se combine facilement avec le phosphore dans les mêmes circonstances que le soufre. Il devient alors cassant et fusible. On gâte souvent des creusets de platine, quand on y traite des phosphates à une haute température, et qu'il y tombe par hasard du charbon. Le phosphure de platine est d'un blanc argentin, dur, à cassure cristalline, et plus fusible que l'argent. *Ed. Davy* assure que l'on obtient du platine combiné avec le maximum de phosphore, quand on chauffe un mélange de sel platinique ammoniacal et de phosphore, et qu'on obtient un phosphure au minimum, en chauffant dans le vide un mélange de platine en poudre et de phosphore. Dans le premier cas, le produit contiendrait 30, et, dans le dernier, 17,5 pour cent de phosphore. Mais la différence dans ces proportions dépend de la température, et on ne peut pas regarder ces deux phosphures comme des combinaisons définies. *Ed. Davy* croit avoir trouvé que le phosphure de platine fondu cristallise en cubes. *Pelletier* a proposé d'employer le phosphore à la place de l'arsenic, pour rendre le platine malléable.

Carbure de platine. Le platine a une grande tendance à se combiner avec le carbone. Lorsque, en chauffant des creusets de platine au-dessus d'une simple lampe à esprit-de-vin, on fait arriver le métal en contact avec l'intérieur de la flamme, on voit que les creusets se tapissent extérieurement d'une suie dont chaque parcelle contient du platine; celui-ci reste après la combustion de la suie. Si l'on fait brûler la suie attachée au creuset, on trouve que ce dernier se recouvre d'une poudre grise dans toute l'étendue de l'enduit fuligineux. Cette poudre est du platine; celui-ci, étant enlevé par le lavage, met à nu la surface du creuset, qui se trouve ainsi rongé.

Zeise est parvenu à produire une combinaison de platine et de carbone en proportions définies; on l'obtient en chauffant dans une cornue, jusqu'au rouge, un composé d'oxyde ænylique et de chlorure platineux (composé qui sera décrit dans la *Chimie minérale*, parmi les produits de la distillation sèche); le carbure de platine reste dans la cornue. C'est une poudre d'un noir de suie, qui tache les corps avec lesquels elle se trouve en contact. A une douce chaleur, le carbone brûle en se convertissant en acide carbonique, pendant qu'il reste 88,88 pour cent de pla-

tine pulvérulent. L'eau régale en dissout le platine, et laisse le carbone modifié comme il l'est d'ordinaire par l'acide nitrique. La composition du carbure de platine peut être représentée par PtC^2 .

Une combinaison analogue semble se produire par la voie humide, lorsqu'on mêle une solution d'acide tartrique avec du chlorure platinique, et qu'on fait bouillir la liqueur; le carbure de platine se précipite.

Borure de platine. On l'obtient, d'après *Collet-Descotils*, en fondant le platine avec du borax et du carbone. La combinaison est dure, aigre, légèrement cristalline, et donne de l'acide borique quand on la dissout dans l'eau régale.

Siliciure de platine. *Collet-Descotils* a constaté qu'un mélange de platine et de poudre de charbon peut être fondu dans un creuset de Hesse par un bon feu de forge; il prit le produit ainsi obtenu pour du carbure de platine fondu. Ceci m'engagea à faire quelques expériences, dans le but de faire servir le prétendu carbure de platine à la préparation du platine malléable, en employant les mêmes méthodes d'opération que pour le fer; mais le platine fondu resta invariable, même après une chaleur blanche longtemps continuée. Plus tard, *Boussingault* fit voir que le platine fondu ainsi obtenu était du siliciure de platine. Le platine s'unit au carbone; mais, au contact du creuset, l'acide silicique est réduit par le carbone, et il se forme ainsi un siliciure de platine fusible. On l'obtient très-facilement par un feu de forge continué pendant une heure. Il n'est nullement malléable, et a une cassure grenue. Son poids spécifique est environ $\approx 18,0$ ou au-dessous, suivant la proportion de silicium qui s'y trouve. Il se dissout très-difficilement dans l'eau régale; car il s'y recouvre d'une couche très-épaisse de silicium, qui s'oppose à l'action de l'acide. Il faut l'enlever de temps en temps, et détacher mécaniquement la croûte de silicium.

Alliages de platine. Le platine s'allie facilement à la plupart des métaux. Lorsqu'on emploie les proportions convenables, il s'unit à plusieurs d'entre eux avec un dégagement de lumière souvent très-intense. *Fox* a trouvé qu'en faisant fondre le platine avec de l'étain, de l'antimoine, du zinc ou du plomb, le mélange s'échauffe jusqu'au rouge blanc complet. Si l'on roule ensemble des feuilles de plomb et de platine, et qu'on les fasse rougir par un bout, la masse s'échauffe au moment de la combinaison, au point d'être lancée de tous côtés.

Le platine a beaucoup d'affinité pour le *potassium*, et se combine avec lui à une haute température. Lorsqu'on traite l'alliage par l'eau, il s'en détache ces paillettes noires dont nous avons parlé plus haut, comme étant, d'après *Davy*, une combinaison de platine et d'hydrogène.

Le platine, tel qu'on l'obtient par la décomposition du sel platinique ammoniacal, s'unit à l'*arsenic* avec dégagement de lumière, et l'alliage entre en fusion. En faisant fondre ensemble 1 partie de platine et 1 d'arsenic, on obtient 1 partie et $\frac{1}{3}$ d'arséniure de platine.

Parties égales de platine et de *molybdène* forment une masse d'un gris clair, douée de l'éclat métallique, aigre et à cassure compacte. Une partie de platine et quatre parties de molybdène donnent un alliage d'un gris bleu, dur, aigre, à cassure grenue.

On obtient, avec le *tungstène*, une masse métallique, grise et cassante.

Le platine forme, avec l'*antimoine*, une masse métallique, dure, aigre, dont la cassure est à grain fin; la majeure partie de l'antimoine peut en être chassée par la calcination. *Fox* a proposé de donner de la cohérence au platine, en le faisant fondre avec de l'antimoine, puis chassant ce dernier par le grillage, comme il a été dit à l'histoire de l'or. Le petit culot de platine, qui reste, est ensuite forgé.

L'alliage de platine et d'*iridium* est parfaitement malléable quand la proportion du dernier métal s'élève tout au plus à quelques centièmes; sa dureté est beaucoup plus grande que celle du platine pur, et il résiste mieux que celui-ci à l'action du feu et des réactifs. Cet alliage convient particulièrement pour la confection des ustensiles de chimie. Une plus grande quantité d'*iridium* rend le platine cassant, de sorte qu'il se gerce sous le choc du marteau; et quand l'alliage contient parties égales des deux métaux, il est tout à fait aigre, mais on peut le braser.

Le platine forme, avec le *zinc*, un mélange gris bleu, très-fusible, qui est si cassant, qu'on peut aisément le réduire en poudre. En l'exposant à une haute température, le zinc est brûlé; cependant, par ce procédé, la totalité de ce métal ne peut pas être séparée du platine, parce que la masse, moins riche en zinc, qui reste, est très-peu fusible.

L'*étain* donne, avec le platine, un alliage dur, cassant, à gros

grain. La présence d'une petite quantité de platine suffit pour diminuer la malléabilité de l'étain.

Le platine se combine très-facilement avec le *plomb* ; il suffit de verser du plomb fondu dans un creuset de platine, pour que le plomb dissolve, pendant le refroidissement, une portion considérable du creuset.

Le *bismuth* s'unit aussi au platine, et une partie de ce dernier peut être extrait de l'alliage au moyen de la liquation.

Le *cuivre* s'allie aisément au platine. A parties égales des deux métaux, l'alliage est d'un rouge clair et sans ductilité ; $\frac{1}{28}$ de platine donne au cuivre une couleur rose et une cassure à grain fin ; l'alliage est ductile, et se conserve mieux à l'air que du cuivre pur. D'après *Clarke*, parties égales de cuivre et de platine donnent un alliage ductile, d'un jaune d'or. Avec 7 parties de platine, 16 de cuivre et 1 de zinc, *Cooper* a obtenu un alliage jaune d'or. (V. *Zinc*.)

Parties égales de platine et de *nickel* donnent un alliage fusible, d'un jaune pâle, susceptible d'un beau poli, et possédant la propriété du nickel d'être attiré par l'aimant.

Le *cobalt* forme, avec le platine, un alliage également fusible.

Le platine forgé n'est pas attaqué par le *mercure* ; mais le métal, qui reste après la décomposition du sel double platinique et ammoniacal, se combine aisément avec le mercure, à une température un peu élevée. La masse s'échauffe pendant que la combinaison s'opère. L'amalgame est visqueux et mou comme du beurre, mais il durcit peu à peu. Après avoir chassé le mercure par la distillation, à une température qui n'atteint pas tout à fait le rouge, il reste une masse boursoufflée, poreuse, facile à réduire en poudre, et dont on peut, par la calcination, chasser encore une plus grande quantité de mercure. Si l'on fait ensuite bouillir cette poudre avec de l'acide nitrique de 1,21 poids spécifique, jusqu'à ce que cet acide ne dissolve plus rien, on obtient un résidu pulvérulent qui, d'après *Boettger*, renferme encore 7 à 8 pour cent de mercure, mais qui n'empêche pas le platine de devenir incandescent sous l'influence d'un courant de gaz hydrogène à l'air, ni de convertir l'alcool en acide acétique. Le mercure peut en être chassé par une forte calcination longtemps continuée. En traitant immédiatement par l'acide nitrique l'amalgame récemment préparé, on obtient, selon ce même chimiste, une poudre de platine qui ne possède pas cette propriété.

L'argent s'unit facilement au platine, et forme avec lui un alliage très-difficile à fondre, beaucoup moins ductile que l'argent, et que l'on peut décomposer en partie par la liquation. Une légère addition de platine donne plus de solidité à l'argent; mais il suffit d'ajouter à l'argent 7 pour cent de platine, pour le rendre moins ductile et diminuer sa blancheur. Quand la proportion de platine excède 5 pour cent, l'argent soumis à la coupellation éprouve peu de mouvement, et n'offre pas le phénomène de la fulguration. En traitant l'alliage de platine et d'argent par l'acide nitrique, on obtient une dissolution qui contient toujours tant de platine, que l'on peut utiliser cette propriété pour le départ de l'or platinifère; on le fait fondre avec de l'argent : le platine se dissout avec l'argent dans l'acide nitrique.

L'inaltérabilité du platine au feu, son insolubilité dans la plupart des acides, la propriété qu'il possède, à l'état forgé, de ne pas être attaqué par le soufre ni par le mercure, le rendent plus propre qu'aucun autre métal à la fabrication des ustensiles de cuisine et de chimie, surtout à la confection des creusets. Il est un peu cher, mais beaucoup moins que l'or, et vaut, après avoir été travaillé, à peu près autant que quatre fois et demie son poids d'argent contenant un septième de cuivre. Quand on se sert de vases de platine, il faut prendre les précautions suivantes pour les conserver intacts : *a.* Ne pas y traiter des mélanges qui puissent y dégager du chlore; *b.* ne pas y fondre de nitre ni d'alcali caustique, qui, même quand l'air est exclu, font passer le platine à l'état d'oxyde platineux, lequel se dissout dans l'alcali, et lui donne une teinte verte noirâtre; quand on opère à l'air libre, le platine passe au degré supérieur d'oxydation dont il a été question plus haut; *c.* ne pas y calciner des mélanges qui puissent laisser un résidu de métal ou de phosphore : par exemple, aucun sel métallique à acide végétal, parce qu'alors le platine se combine avec les métaux réduits, et quand on dissout ceux-ci au moyen des acides, le platine, auquel ils sont alliés, se détache en même temps, d'où résulte une fossette dans le creuset; *d.* il faut se garder d'élever la température du creuset jusqu'au rouge blanc, quand on y calcine des oxydes métalliques qui n'ont pas une très-forte affinité pour l'oxygène, comme ceux de plomb, de bismuth, de cuivre, de cobalt, de nickel, d'antimoine; car, quoique ces oxydes ne soient pas réductibles par eux-mêmes, ils sont ramenés à l'état métal-

lique pendant leur contact avec le platine chauffé au rouge blanc, et s'allient à la paroi interne du creuset. A la vérité, le métal étranger peut être enlevé par l'action alternée d'une légère chaleur rouge et des acides ; mais la paroi interne du creuset a dès lors une porosité telle, qu'on peut le regarder comme perdu ; e. dans les calcinations fortes et prolongées, il faut préserver le creuset du contact des charbons : sans cette précaution, le platine se combine sous l'influence simultanée du charbon et des cendres, avec des quantités peu à peu croissantes de silicium, et, après quelques années de service, le creuset commence à devenir cassant et à se gercer.

Les gerçures, dans les creusets de platine, peuvent être bouchées avec de l'or ; mais quand on soumet un pareil creuset à une très-forte calcination, l'or pénètre dans le platine, et la gerçure se rouvre. Pour raccommoder des fentes et des trous, on peut, d'après la proposition de *Marx*, profiter de la propriété qu'a le platine de se laisser braser. A cet effet, on cloue une petite bande de platine sur la fente ou sur le trou, après avoir bien nettoyé les surfaces à superposer ; ensuite on chauffe le creuset jusqu'au rouge blanc, et on frappe doucement l'endroit à réparer avec un marteau, de manière toutefois qu'il n'en résulte aucun changement dans la forme. En répétant plusieurs fois cette opération, on parvient à opérer une jonction continue entre la bande et le creuset.

La majeure partie du platine est employée à la confection des grands vaisseaux distillatoires, au moyen desquels on concentre l'acide sulfurique dans les fabriques de cet acide, comme aussi à la fabrication des grands vaisseaux de dissolution pour une méthode de séparer l'argent. En Russie, on en frappe une monnaie courante. On a aussi commencé à plaquer avec du platine des ustensiles de cuisine en cuivre. *Cooper* a fait voir que le précipité que forme le nitrate mercureux dans une dissolution de platine donne le plus bel émail noir qu'on puisse produire, lorsqu'après l'avoir desséché et débarrassé, par la sublimation, du chlorure mercureux, on le fait fondre avec du strass ou flux ordinaire. On emploie maintenant assez généralement l'éponge de platine dans les lampes à hydrogène, pour enflammer le gaz. Pour qu'il conserve la propriété d'enflammer ce gaz, il faut le garantir de la poussière et de certaines émanations, notamment des vapeurs ammoniacales. Sans cette précaution, il perdrait bientôt la propriété qui le

rend utile, et on ne pourrait plus à la fin la lui restituer que pour quelques heures, en le calcinant au rouge. La meilleure méthode pour employer l'éponge de platine à cet usage, consiste à faire de petits pinceaux d'asbeste, dont les filaments convergent vers l'extrémité. On trempe ensuite ces pinceaux dans l'eau, on les saupoudre de sel platinique ammoniacal bien pulvérisé, et on les chauffe, après la dessiccation, jusqu'à la réduction du platine. Les filaments d'asbeste saillants se trouvent alors recouverts de poudre de platine, et conduisent si faiblement la chaleur, qu'au premier contact avec le gaz hydrogène, la chaleur devient si intense que le gaz s'enflamme.

Ammoniaque et oxyde d'ammonium, copulés avec des composés platiniques. Le platine possède la propriété de se combiner, tant à l'état de métal qu'à l'état de chlorure, avec l'amide, et de servir ainsi de copule à l'ammoniaque, aussi bien qu'à l'ammonium et l'oxyde d'ammonium, auxquels il s'unit de manière à ne pouvoir plus être mis en liberté par les voies ordinairement employées pour séparer le platine. L'une de ces combinaisons, formée d'oxyde d'ammonium et de chloramidure de platine, fut découverte, en 1838, par Gros, dans le laboratoire de Liebig; et l'autre, formée d'oxyde d'ammonium et d'amidure de platine, fut découverte, en 1840, par Reiset. A défaut d'autres noms, on les a appelées base de Gros et base de Reiset.

Base de Gros; Chloro-amidure de platine ammonique. Ce composé n'a pas encore pu être préparé isolément; on ne l'obtient qu'en combinaison avec les oxacides ou avec les corps halogènes, par conséquent sous forme de sels. Il se forme lorsqu'on fait digérer à une douce chaleur, avec l'acide nitrique, une combinaison verte de 1 atome de chlorure platineux et 1 équivalent d'ammoniaque, qu'on appelle *chlorure platineux ammoniacal*, et dont la préparation, ainsi que les propriétés, seront décrites avec détail à l'histoire des sels de platine. L'acide brunit d'abord; mais, par une digestion prolongée, la poudre verte devient blanche. La transformation s'est alors accomplie, et on arrête l'action de l'acide, parce que, si cette action se prolongeait, la poudre deviendrait jaune par la formation du sel platinique ammoniacal.

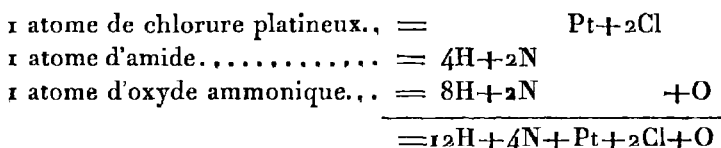
La poudre blanche est le nitrate de la nouvelle base, insoluble dans l'acide nitrique, mêlé avec du platine réduit. L'eau pure dissout le sel, et laisse le platine. D'après les analyses que Gros a faites de plusieurs de ces sels, la nouvelle base se compose de :

CHLORO-AMIDURE DE PLATINE AMMONIQUE.

455

	Centièmes.	Atomes.
Hydrogène.....	3,39	12
Nitrogène.....	16,09	4
Platine.....	55,93	1
Chlore.....	20,06	2
Oxygène.....	4,53	1

ou de :



Poids atomique, = 2205,103; formule, = $\text{NH}^3\text{PtCl} + \text{NH}^4$. Pendant sa combinaison avec les hydracides, l'hydrogène de ceux-ci s'empare, comme d'ordinaire, de l'oxygène de l'oxyde ammonique, pendant que le corps halogène s'unit à l'ammonium.

La formation de cette base a lieu de la manière suivante : Le chlorure platineux ammoniacal se compose de $\text{NH}^3 + \text{PtCl}$. Deux atomes de ce composé sont nécessaires pour former 1 atome de la nouvelle base. Pour l'un des deux atomes, le platine se sépare à l'état métallique, tandis que l'équivalent de chlore s'unit à 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque; celle-ci se réduit alors à 1 équivalent d'amide, qui se combine avec le second atome de chlorure platineux ammoniacal, pendant que l'ammoniaque de ce dernier se transforme, sous l'influence de l'acide, en oxyde d'ammonium, copulé avec le chloro-amidure de platine, qui l'accompagne dans sa combinaison avec l'acide nitrique. L'acide chlorhydrique qui se produit dans cette réaction est cause que, par l'action trop prolongée de l'acide nitrique, dont le mélange avec l'acide chlorhydrique constitue une faible eau régale, le sel nouvellement formé se détruit, et se change en sel platinique ammoniacal.

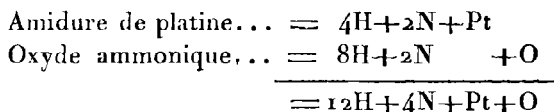
Cette base peut probablement exister à l'état libre, et elle est alors soluble dans l'eau. Car, lorsqu'on mêle la solution d'un de ses sels avec de la potasse ou de la chaux caustique, l'acide s'unit à la base plus forte, et il ne se dégage pas d'ammoniaque. Mais, lorsqu'on fait bouillir le mélange, il se développe de l'ammoniaque par suite de la décomposition de la nouvelle base, pendant que la base la plus forte se change en chlorure aux dépens du chlorure platineux; la liqueur filtrée est précipitée par le nitrate

argentique, ce qui n'avait pas lieu auparavant. On réussira certainement à l'obtenir, en employant pour cela les méthodes les plus convenables. Quant aux sels de cette base qu'on a jusqu'à présent examinés, je les décrirai parmi les sels ammoniques copulés.

Base de Reiset; Amidure de platine ammonique. On peut l'obtenir isolée. On fait bouillir le chlorure platineux ammoniacal (et même le chlorure platinique, suivant *Kane*) avec de l'ammoniaque caustique; on en ajoute de temps en temps de nouvelles quantités, et on continue ainsi jusqu'à ce que tout soit dissous, ce qui exige une ébullition prolongée. La solution renferme alors le chlorure de la nouvelle base; ce chlorure peut être séparé, soit par l'évaporation de la liqueur et la cristallisation du sel, ou plus promptement encore par le mélange de la solution avec l'alcool, qui précipite le sel. On lave ensuite ce dernier avec de l'alcool, on le redissout dans l'eau, et on traite cette solution par le sulfate argentique, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de chlorure argentique; la liqueur contient alors en dissolution le sulfate de la nouvelle base. On mêle cette liqueur avec de l'eau de baryte saturée, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de sulfate de baryte; puis on la filtre et on l'évapore à une douce chaleur, ou mieux encore dans le vide, sur l'acide sulfurique; car la liqueur attire l'acide carbonique de l'air. Enfin, il s'y dépose de petits cristaux prismatiques, qui n'ont pas d'odeur; mais leur saveur est alcaline, et tellement caustique qu'on peut les comparer avec les alcalis fixes caustiques. L'oxyde d'ammonium, en se copulant avec l'amidure de platine, maintient ses éléments réunis avec tant de force, qu'il supporte la température de l'ébullition sans donner naissance à de l'ammoniaque, c'est-à-dire, sans qu'il se décompose en eau et en ammoniaque; et comme la copule ne renferme pas de chlore, les alcalis caustiques n'y exercent pas non plus, par l'ébullition, une action décomposante. La nouvelle base se combine avec tous les acides pour former des sels; elle produit avec plusieurs acides, par exemple avec l'acide carbonique, des sels tant neutres qu'acides. D'après l'analyse de *Reiset*, elle se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Hydrogène.....	4,248	12
Nitrogène.	20,090	4
Platine.....	69,988	1
Oxygène.....	5,674	1

ou de :



Poids atomique, = 1762,449; formule, = $\text{NH}^2\text{Pt} + \ddot{\text{N}}\text{H}^4$. Ainsi, en ôtant à la base de *Gros* 1 équivalent de chlore, on a la base de *Reiset*. Cette dernière peut être facilement convertie en la première. Lorsqu'on traite le chlorure de la base de *Reiset*, = $\text{NH}^2\text{Pt} + \text{NH}^4\text{Cl}$, par un peu d'acide nitrique, il se dégage un peu de gaz oxyde nitrique, et la liqueur renferme alors le nitrate de la base de *Gros*, = $\text{NH}^2\text{PtCl} + \ddot{\text{N}}\text{H}^4\ddot{\text{N}}$. Dans cette réaction, le chlore du chlorure d'ammonium dans le premier sel se porte sur la copule, et l'ammonium s'oxyde aux dépens de l'acide nitrique pour former de l'oxyde ammonique. On ignore si, d'une manière inverse, en enlevant du chlore, on peut transformer la base de *Gros* en celle de *Reiset*.

L'amidure de platine ammonique cristallisé, soumis à une douce chaleur, perd 1 atome d'eau, et se change en ammoniaque copulée avec de l'amidure de platine. L'eau et les acides le convertissent de nouveau en la combinaison d'oxyde ammonique. A une température plus élevée, il se décompose; il se dégage du gaz ammoniac, de l'hydrogène et du nitrogène, pendant qu'il reste du platine métallique. Les sels de cette base seront, ainsi que ceux de la base précédente, décrits dans l'*Halurgie* (histoire des sels).

5. Palladium.

Le palladium accompagne en général le minerai de platine, où il n'entre, comme nous l'avons vu, qu'en petite quantité. *Wollaston* a trouvé, parmi les minerais de platine de l'Amérique méridionale, des grains aplatis de palladium pur; mais ces grains étaient extrêmement rares, et se distinguaient par une texture rayonnée, dans laquelle les rayons partaient d'un point de l'arête. Plus tard on a trouvé le palladium en plus grande quantité, combiné avec l'or, dans le *Ouro poudre* (or pourri) de Capitanía-Propez, dans l'Amérique du Sud; cet *Ouro poudre* se compose de 85,98 or, 9,85 palladium, et 4,17 argent. On rencontre encore le palladium dans un minerai d'or de la mine de Gorgo-Soco, au Brésil,

dans un gisement de minerai de fer. L'or y est recouvert d'une couche ocreuse, formée d'hydrate d'oxyde ferrique, qui renferme aussi de l'oxyde palladeux. On a rencontré le palladium même en Europe. *Zinken* et *E. Bennecke* l'ont trouvé près de Tilkerode, au Harz, accompagné d'or natif et de séléniure plombique. Primitivement le palladium était très-rare; mais maintenant on le rencontre dans le commerce comme un alliage d'argent, provenant de l'affinage du minerai d'or palladifère de Gorgo-Soco.

Le palladium a été découvert, en 1803, par *Wollaston*, qui, sans faire connaître son nom, en donna une certaine quantité au marchand de minéraux *Forster*, à Londres, pour le vendre. Les opinions sur la nature et sur l'origine de ce nouveau métal étaient partagées : cependant, on croyait assez généralement qu'il n'était autre chose qu'un produit de la méthode que *Mussin-Puschkin* avait proposée pour travailler le platine à l'aide du mercure. *Chevenix* annonça ensuite qu'il était parvenu à préparer artificiellement du palladium, en mêlant des dissolutions de platine et de mercure, y versant du sulfate ferreux, et faisant fondre le mélange précipité. Mais sa méthode ne réussit à nul autre, et on a su depuis qu'il employait de la poudre de charbon et du borax pour faire fondre les précipités, et que ce qu'il regardait comme du palladium n'était qu'une combinaison de platine avec le silicium et le bore. Enfin, *Wollaston* fit connaître la méthode suivante pour obtenir ce métal, jusqu'alors problématique : On dissout le sable de platine dans l'eau régale, on évapore la liqueur jusqu'à ce que l'excès d'acide soit chassé, ou on sature cet excès, avec beaucoup de soin, par de la soude caustique; on verse dans la liqueur une dissolution de cyanure mercurique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Il arrive quelquefois que le précipité ne se forme qu'au bout de quelque temps. Le palladium se précipite seul; car aucun des autres métaux ne décompose le sel mercurique. Le précipité est d'un jaune clair, et donne du palladium pur, quand on l'expose à une forte chaleur rouge. Par ce moyen, le sable de platine fournit environ $\frac{1}{2}$ pour 100 de palladium.

Pour extraire le palladium de la dissolution du minerai de platine (voyez page 430), d'où la plus grande partie du platine a été précipitée par le chlorure potassique ou ammonique, on procède

comme il suit : On rend cette liqueur acide en y versant de l'acide chlorhydrique, et l'on précipite les métaux qui s'y trouvent dissous, à l'aide du fer ou du zinc pur ; le fer reste dans la dissolution. On fait digérer avec de l'acide chlorhydrique les métaux précipités, on les lave bien, et on les dissout dans l'eau régale. La dissolution renferme alors du platine, de l'iridium, du rhodium, du palladium et du cuivre. On la neutralise, aussi exactement que possible, avec du carbonate sodique ; puis on y ajoute du cyanure mercurique. Au bout de quelques moments, il se forme un précipité blanc de cyanure palladeux, qu'on lave sur un filtre. A l'état de pureté, le cyanure palladeux est incolore ; mais, obtenu comme nous venons de le dire, sa teinte tire ordinairement sur le vert, ce qui provient d'un peu de cuivre qui s'est précipité avec lui. Pour enlever ce cuivre, qui se trouve aussi dans le précipité obtenu par le procédé de *Wollaston*, on brûle le cyanure palladeux, on redissout le métal dans l'eau régale, on ajoute à la liqueur du chlorure potassique une fois et demie le poids du palladium dissous, et on l'évapore à siccité en y versant sur la fin un peu d'eau régale. Il se forme un chlorure double palladique et potassique de couleur rouge foncée, qui est insoluble dans l'alcool ; on le réduit en poudre fine, et on le lave avec de l'alcool qui dissout du chlorure double cuivrique et potassique. Pour extraire le palladium du sel double qui reste, on l'expose, dans un creuset de porcelaine, à une très-forte chaleur ; ou bien on le mêle avec du sel ammoniac, et alors on le calcine moins fortement.

Pour extraire en grand le palladium du minerai d'or de Gorgo-Soco, on procède de la manière suivante : On fond l'or avec 2 $\frac{1}{2}$ fois son poids d'argent, à l'aide d'un flux de nitre et de borax, et on réduit le métal fondu en grains, en le faisant tomber, à travers un diaphragme percé de trous, dans l'eau ; on le traite ensuite par la méthode d'inquartation au moyen de l'acide nitrique, qui dissout l'argent et le palladium, quelquefois aussi un peu de platine, et laisse l'or non dissous. La solution ainsi obtenue, qui renferme aussi un peu de cuivre, de plomb, et quelquefois de platine, est traitée par une solution de sel marin, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de chlorure argentique ; la liqueur filtrée est précipitée par du zinc. Le précipité métallique ainsi obtenu est bien lavé, puis dissous dans l'acide nitrique ; la solution est sursaturée

d'ammoniaque : l'oxyde palladeux, qui s'était d'abord précipité, se dissout en même temps que l'oxyde cuivrique, et il reste de l'oxyde plombique mêlé d'oxyde platinique. La liqueur filtrée est saturée aussi exactement que possible d'acide chlorhydrique : il se précipite une poudre jaune, qui est du chlorure de palladium ammoniacal. Le chlorure cuivrique reste en dissolution dans la liqueur en même temps qu'une trace de chlorure de palladium. La poudre jaune, lavée, donne, après la calcination, la moitié de son poids de palladium à l'état pulvérulent. Le palladium contenu dans la solution cuivrique filtrée peut être précipité, lorsqu'on mêle celle-ci avec du formiate potassique, et qu'on fait bouillir : le palladium est réduit à l'état de métal et se précipite, tandis que le cuivre reste dissous.

Le palladium est presque aussi difficile à fondre que le platine, et sa fusion exige les mêmes moyens que celle du platine. Cependant, on peut le braser et le forger comme celui-ci, quoique moins aisément. *Wollaston* préférait fondre le palladium avec du soufre, ce qui s'opère assez facilement. Lorsque la combinaison ainsi obtenue était fondue à une forte chaleur avec du borax, il se volatilisait du soufre, pendant que le palladium restait sous forme d'un corps bien aggloméré parfaitement malléable.

Suivant *G. Rose*, le palladium est isomorphe avec le platine et l'iridium ; comme ceux-ci, il est dimorphe. Il se rencontre, sous forme de cristaux hexaédriques, dans le sable de platine du Brésil, et sous forme de tables hexagonales, au Harz. Les sels de palladium sont isomorphes avec ceux de platine et d'iridium.

Extérieurement, il ressemble parfaitement au platine. Il est très-malléable. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,05927. A l'état fondu, son poids spécifique est de 11,3 ; quand il est laminé, il est de 11,8. Il a très-peu d'affinité pour l'oxygène, et il ne subit aucune oxydation, même au rouge blanc. A une certaine température, sa surface se ternit, devient bleuâtre, et passe à l'état de sousoxyde ; mais, à une chaleur plus forte, il est réduit. Il ne s'oxyde point au pôle positif de la pile électrique, et, en le faisant bouillir avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique concentré, il est à peine attaqué ; cependant, il communique à ces acides une couleur plus ou moins rouge. L'acide nitrique le dissout, en prenant une couleur rouge brunâtre ; l'acide se convertit en acide nitreux, et l'on ne voit point de gaz nitreux se dégager,

à moins qu'on ne chauffe la liqueur, car alors l'acide nitreux est décomposé. L'eau régale dissout le palladium avec facilité. Une dissolution alcoolique d'iode, qu'on fait dessécher sur du palladium, le noircit, mais n'attaque pas le platine; ce qui permet de distinguer les deux métaux l'un de l'autre, lorsqu'ils sont déjà travaillés.

L'atome du palladium pèse 665,899; il est représenté par Pd.

Oxydes de palladium. Le palladium a beaucoup plus d'affinité pour l'oxygène que n'en a le platine. Il forme un sousoxyde et deux oxydes basiques.

1. *Sousoxyde de palladium.* Il se forme lorsqu'on chauffe le palladium métallique à une douce chaleur rouge: le métal se recouvre d'un enduit bleuâtre, excessivement mince, qui n'augmente pas d'épaisseur, quelque prolongée que soit la chaleur. C'est là un moyen de distinguer très-facilement une lame de palladium d'une lame de platine. Plusieurs expériences, entreprises dans le but d'obtenir cet oxyde en quantité suffisante pour en faire un examen plus détaillé, échouèrent, jusqu'à ce que *Kane* constata que l'oxyde palladeux, chauffé jusqu'à ce qu'il commence à dégager du gaz oxygène, et maintenu à cette température jusqu'à ce qu'il ne donne plus d'oxygène, laisse un sousoxyde, en perdant seulement la moitié de son oxygène. Ce sousoxyde a l'aspect d'une poudre noire, qui se décompose à une chaleur plus forte et laisse du palladium métallique, en même temps qu'il se dégage de l'oxygène. On n'a pas réussi à le combiner avec les acides; car ceux-ci le décomposent en oxyde palladeux qui se dissout, et en palladium métallique, qui reste insoluble. Le sousoxyde de palladium se compose, suivant *Kane*, de :

	Centièmes.	Atomes.
Palladium.....	93,02	2
Oxygène.....	6,98	1

Poids atomique, = 1431,798; formule, = Pd²O ou Pd.

2. *Oxyde palladeux.* C'est l'oxyde de palladium, connu depuis longtemps. On l'obtient en dissolvant le palladium dans l'acide nitrique, évaporant la dissolution jusqu'à siccité, et calcinant doucement le nitrate. L'oxyde reste sous forme d'une masse noire, que les acides dissolvent très-difficilement et avec lenteur. On peut aussi le préparer en mêlant un sel de palladium avec du carbonate potassique, et chauffant le mélange jusqu'au rouge naissant. Quand on dissout ensuite la masse saline dans l'eau, l'oxyde palladeux

reste pur. Par la voie humide, on obtient de l'*hydrate palladeux* en précipitant la dissolution d'un sel palladeux par du carbonate potassique ou sodique en excès : il se dégage de l'acide carbonique, et l'hydrate, d'une couleur brunâtre très-foncée, se précipite. A une légère chaleur rouge, il abandonne son eau ; mais il n'est réduit que par une calcination violente. On ne peut pas le précipiter par un alcali caustique, parce que le précipité qui se forme est un soussel, et se dissout dans un excès d'alcali, d'où résulte une liqueur incolore. Il est très-difficile d'oxyder le palladium par la calcination avec l'hydrate potassique et le nitre ; l'oxyde qui se forme alors n'est pas au plus haut degré d'oxydation : c'est de l'oxyde palladeux.

Jusqu'à présent, on n'est pas parvenu à produire d'oxyde suspalladeux.

L'oxyde palladeux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Palladium.....	86,94	1
Oxygène.....	13,06	1

Poids atomique, = 765,899 ; formule, = PdO ou Pd.

3. *Oxyde palladique*. On le prépare en prenant du chlorure palladique et potassique sec (car ce sel est décomposé quand on le dissout dans l'eau), et versant dessus une dissolution d'hydrate ou de carbonate potassique, dont on met un excès, avec la précaution de n'en ajouter qu'une petite quantité à la fois, et de bien remuer le mélange. Il se sépare alors un corps brun jaunâtre, composé d'oxyde palladique, d'eau et d'alcali. Si l'on verse tout d'un coup un excès d'alcali sur le sel palladique, tout se dissout ; mais la dissolution, qui est d'un brun foncé, devient ensuite gélatineuse, et laisse déposer la plus grande partie de l'oxyde. L'alcali ne peut pas être extrait de cette combinaison par le lavage, et les acides, qui l'enlèvent, dissolvent en même temps l'oxyde. Si l'on fait bouillir la dissolution alcaline du chlorure palladique, tout l'oxyde palladique se précipite ; le précipité ne contient point d'eau, mais l'oxyde palladique y est combiné avec de l'alcali. L'hydrate brun a, lorsqu'il est sec, une couleur jaune brunâtre foncée, semblable à celle de la terre de Cologne. Lavé à l'eau bouillante, il perd en grande partie son eau, et devient noir. Quand on chauffe l'hydrate sec dans des vases distillatoires, il se décompose avec une telle violence, et l'eau se dégage si rapidement avec la

moitié de l'oxygène, que le résidu est jeté hors du vase. L'oxyde, qui ne contient point d'eau combinée, abandonne tranquillement du gaz oxygène. L'oxyde palladique, malgré la potasse qu'il renferme, se dissout très-difficilement dans les oxacides; les dissolutions sont jaunes. Avec l'acide chlorhydrique étendu il dégage du chlore, tandis qu'avec l'acide chlorhydrique concentré il repasse à l'état de chlorure palladique et potassique.

L'oxyde palladique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Palladium.....	76,90	1
Oxygène.....	23,10	2

Poids atomique, = 865,899; formule, = PdO² ou Pd.

Sulfure palladeux. Le palladium s'unit facilement au soufre, et avec dégagement de lumière. Le résultat de la combinaison est une masse fusible, d'un blanc gris, brillante et aigre. Quand on la grille, elle se décompose très-lentement, et donne une poudre rouge brunâtre, qui paraît être de l'oxyde palladeux en combinaison avec l'acide sulfurique, qui se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, et qui se réduit lorsqu'on la calcine, fortement. *Wollaston* a fait fondre du sulfure palladeux avec du borax, pour rendre le palladium cohérent sans le fondre; le soufre fut chassé, et le métal restant put ensuite être forgé et laminé. Par la voie humide, on obtient du sulfure palladeux, en faisant arriver du gaz sulfide hydrique dans une dissolution de palladium. Il est d'un brun foncé.

Le sulfure palladeux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Palladium.....	76,80	1
Soufre.....	23,20	1

Poids atomique, = 867,064; formule, = PdS ou Pd.

On n'a point encore examiné s'il existe un sulfure palladique. On l'obtiendrait par la décomposition du chlorure palladique et potassique sec, que l'on introduirait par petites portions dans la dissolution d'un sulfhydrate. Le gaz sulfide hydrique seul commence à réduire le sel à l'état de chlorure palladeux, en laissant déposer du soufre.

Phosphure de palladium. Le phosphore forme avec le palladium une combinaison fusible.

Carbure de palladium. On ne peut pas obtenir ce composé en

chauffant un mélange de charbon et de palladium, quoique le carbone ait beaucoup d'affinité pour ce métal. *Woehler* a découvert que, quand on tient une feuille de palladium dans la flamme d'une lampe alcoolique, ou qu'on l'y place debout, le métal se couvre de suie, quoique l'alcool n'en dépose point sur d'autres corps. Si on laisse le palladium plus longtemps dans la flamme, on voit croître sur ses faces des masses de charbon mamelonnées, semblables à celles qui se forment souvent à la mèche des chandelles allumées. Si l'on enlève une de ces excroissances charbonneuses, et qu'on la brûle, elle laisse un squelette très-fin de palladium. L'endroit où elle était posée est inégal, et la feuille entière de palladium se trouve tellement carburée, qu'on ne peut plus la ployer, et qu'au moindre effort elle se brise en travers. Si l'on prend du palladium dans l'état poreux où il se trouve, quand on réduit du sel ammoniac palladique par la chaleur, et qu'on le mette encore rouge sur la mèche d'une lampe à esprit-de-vin non allumée, il ne tarde pas à se couvrir d'une masse charbonneuse d'un volume beaucoup plus grand que le sien, qui, tant qu'on la laisse en place, se maintient à la chaleur rouge, et répand des vapeurs de produits de décomposition. Cette masse charbonneuse tout entière contient du palladium; et quand on en brûle une petite quantité, prise même à la surface extrême, il reste du palladium après la combustion. La propriété de précipiter du charbon de la flamme, et de se combiner avec lui, est particulière au palladium comme à l'iridium. Cependant, le platine et le fer paraissent aussi en jouir, quoiqu'à un très-faible degré.

Alliages de palladium. Le palladium forme des alliages, pour la plupart cassants, avec l'*arsenic*, le *fer*, le *bismuth*, le *plomb*, l'*étain*, le *cuivre*, l'*argent*, le *platine* et l'*or*. L'alliage de *nickel* et de palladium est ductile. Avec le *mercure*, il produit un amalgame liquide, qu'on obtient quand on agite une grande quantité de ce métal dans une dissolution de palladium. Mais si le palladium, précipité par le mercure, est en excès, on obtient une poudre métallique noire, formée de 48,7 parties de mercure et 51,3 de palladium; le mercure ne peut être chassé de cette combinaison que par une calcination prolongée au rouge blanc.

On a proposé d'employer le palladium pour la fabrication des instruments d'astronomie et de mathématiques, qui exigent une graduation exacte et délicate. Dans ce cas, il faut, pour mieux

voir, se servir d'un métal blanc : l'argent ne laisse rien à désirer sous le rapport de la couleur ; mais, au bout de quelque temps, il est terni par les exhalaisons sulfureuses très-souvent répandues dans l'air, il devient jaune, et à la fin noir. Le palladium, au contraire, ne subit point d'altération, et on s'en est servi avec beaucoup d'avantage pour la confection du célèbre cercle mural de l'observatoire de Greenwich, en Angleterre. Probablement, en raison de son bas prix, et parce qu'il est facile d'en obtenir une couche par la voie hydroélectrique, le palladium est aujourd'hui d'un usage plus fréquent qu'autrefois.

6. *Rhodium.*

Ce métal a été découvert, en 1803, par *Wollaston*. On le trouve dans le minerai de platine. *Wollaston* en a obtenu $\frac{4}{16}$ pour cent du platine du Brésil. Le minerai de platine d'Antioquia, dans la Colombie, surtout celui de Barbacoas, contient un peu plus de trois pour cent de rhodium.

En parlant du palladium, j'ai dit qu'on précipitait ce métal au moyen du cyanure mercurique, de la dissolution restante du minerai de platine. On verse un peu d'acide chlorhydrique dans la liqueur d'où le palladium a été précipité, et on l'évapore à siccité. L'acide chlorhydrique chasse l'acide cyanhydrique du cyanure mercurique qui a été mis en excès, et transforme le cyanure en chlorure. Le sel desséché est réduit en poudre très-fine, et lavé avec de l'alcool de 0,837. Ce dissolvant s'empare des chlorures doubles que forme le sodium avec le platine, l'iridium, le cuivre et le mercure, et ne dissout point le chlorure double rhodique et sodique, qui reste sous forme d'une poudre d'un beau rouge foncé. On lave ce sel avec de l'alcool, puis on l'expose à une calcination forte et prolongée, pour en extraire le rhodium. Mais le meilleur moyen, pour réduire le rhodium, consiste à chauffer doucement le chlorure double dans un courant de gaz hydrogène, et à dissoudre ensuite le chlorure sodique dans l'eau.

Il existe encore une autre méthode pour séparer le rhodium des métaux qui se trouvent mêlés avec lui dans cette masse saline : je vais la décrire, non parce qu'elle est préférable à celle dont j'ai déjà parlé, mais parce qu'il y a des cas dans lesquels son emploi

peut présenter des avantages. On mêle le sel avec une fois et demie son poids de carbonate potassique, et on calcine le mélange. Le résidu est traité par l'eau, qui n'attaque pas les oxydes métalliques. On dissout l'oxyde cuivrique à l'aide de l'acide chlorhydrique. Le nouveau résidu est mêlé soigneusement avec 5 fois son poids de bisulfate potassique anhydre, puis fondu. On tient la masse à l'état de fusion rouge, dans un creuset de platine bien couvert, jusqu'à ce que, en enlevant le couvercle, on s'aperçoive que le sel est prêt à se solidifier. L'oxyde rhodique se dissout dans le bisulfate, effet qui a lieu tout aussi bien, sinon mieux, quand les métaux ont été réduits auparavant. On traite la masse saline par l'eau bouillante, et on reprend le résidu par le bisulfate potassique; ce que l'on répète aussi longtemps que le bisulfate se colore pendant la calcination. On verse un excès de carbonate potassique dans les dissolutions acides, on évapore la masse jusqu'à siccité, et on calcine le résidu salin. L'eau qu'on verse ensuite dessus ne dissout pas l'oxyde rhodique, que l'on réduit au moyen du gaz hydrogène, ou en le chauffant jusqu'au rouge blanc.

Extérieurement le rhodium ressemble assez au platine. La chaleur que nous pouvons produire dans nos fourneaux n'est pas suffisante. Ne pouvant être brasé, on ne parvient à lui donner de la cohérence qu'en calcinant du sulfure ou de l'arséniure de rhodium fondu, dans un vase ouvert et au rouge blanc, jusqu'à ce qu'il ne retienne plus de soufre ou d'arsenic. On obtient alors un seul culot, un peu bulleux, ayant la couleur et l'éclat de l'argent. D'après *Wollaston*, le poids spécifique du rhodium est d'environ 11. Il est cassant et très-dur; on peut le réduire en poudre. Par la voie humide, il est insoluble dans les acides; mais quand on le fait fondre avec certains métaux, par exemple, avec du platine, du cuivre, du bismuth ou du plomb, et qu'on traite l'alliage par l'eau régale, il s'y dissout en même temps que ces métaux. Après avoir été allié à l'or ou à l'argent, il ne s'y dissout pas, pendant que l'autre métal s'y dissout. On le rend très-soluble en le mêlant, à l'état de poudre fine, avec du chlorure potassique ou sodique, et chauffant le mélange dans un courant de gaz chlore, jusqu'au rouge naissant. Il se forme alors un sel double très-soluble dans l'eau. Les dissolutions du rhodium ont une belle couleur rouge, et c'est de là que le métal tire son nom. Par la voie sèche, il

se dissout, comme on l'a déjà vu, dans le bisulfate potassique; pendant que la réaction a lieu, il se dégage du gaz acide sulfureux.

L'atome du rhodium pèse 651,387; il est représenté par R. C'est, la plupart du temps, par deux atomes qu'il entre en combinaison. L'atome double, =R, pèse 1302,774.

Oxydes de rhodium. Le rhodium a bien plus d'affinité pour l'oxygène que les métaux précédents de cette section. Il s'oxyde dès qu'on le fait rougir, et surtout quand on le chauffe, à l'état de poudre fine, dans des vases ouverts, jusqu'au rouge cerise. Il paraît avoir deux oxydes : l'oxyde rhodieux et l'oxyde rhodique; le premier n'a pas encore été isolé. Je ne décrirai donc que l'oxyde rhodique.

Oxyde rhodique. On peut le préparer par la voie humide et par la voie sèche. Par la voie sèche, on l'obtient en chauffant jusqu'au rouge, dans un creuset d'argent, de la poudre de rhodium avec de la potasse caustique et un peu de nitre. Le métal s'oxyde, se gonfle, et devient d'un brun café : c'est alors une combinaison d'oxyde rhodique et de potasse. On enlève par l'eau l'excès d'alcali et de nitre, on lave bien l'oxyde, et on le met digérer dans l'acide chlorhydrique. Au commencement, il se dégage un peu de chlore, qui paraît provenir d'un résidu d'acide nitrique; l'oxyde change peu à peu d'aspect, à mesure que l'acide dissout la potasse. En le lavant pendant longtemps avec de l'eau bouillante, il subit le même changement. Le résidu est l'*hydrate rhodique*, dont la couleur est d'un gris tirant sur le vert; il est insoluble dans les acides.

Pour extraire l'hydrate rhodique du chlorure double rhodique et potassique ou sodique, il faut verser un excès de carbonate potassique ou sodique dans la dissolution d'un de ces sels, et évaporer le mélange. La liqueur ne se trouble pas au moment où l'on mêle les deux dissolutions; mais, pendant l'évaporation, la masse entière se prend en gelée. On recueille l'hydrate sur un filtre, et on le lave bien. Sa couleur est sale, et d'un gris verdâtre tirant sur le jaune. La liqueur contient quelquefois un peu d'oxyde en dissolution, et alors elle a une teinte verdâtre. L'hydrate ainsi obtenu contient de l'alcali, que l'eau ne lui enlève point. Les acides dissolvent peu à peu l'hydrate et l'alcali, en prenant une couleur jaune et en donnant naissance à des sels doubles. La dis-

solution dans l'acide chlorhydrique est également jaune, et ne prend la couleur rouge du chlorure double que par une forte concentration ou par la dessiccation.

Cette différence entre les combinaisons du même oxyde avec les mêmes corps paraît indiquer, pour l'oxyde rhodique, deux états isomériques, dont l'un est caractérisé par une belle couleur rouge, et l'autre par une couleur jaune pure, et dont le dernier résulte de l'action d'un alcali, notamment de l'ammoniaque. En effet, en versant un excès d'ammoniaque dans la dissolution d'un sel rhodique, il ne se précipite d'abord rien. La couleur de la dissolution pâlit peu à peu, et devient enfin d'un jaune pâle, tandis qu'il se forme un précipité d'une belle couleur citrine. Ce précipité est composé d'oxyde rhodique, d'ammoniaque et d'eau. La dissolution jaune contient un soussel. Après avoir été desséchée, la combinaison d'oxyde rhodique et d'ammoniaque est d'un jaune pâle et pulvérulente; quand on la chauffe dans une cornue, elle donne de l'eau et du gaz nitrogène sans aucune décrépitation, et laisse du rhodium métallique. Les acides agissent sur elle de la même manière que sur le composé d'oxyde rhodique et de potasse.

L'oxyde rhodique donne, avec les acides, des sels dont les solutions sont jaunes ou d'un jaune brunâtre. Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Rhodium.....	81,28	2
Oxygène.....	18,72	3

Poids atomique, = 1602,774; formule, = R^2O^3 ou \ddot{R} . L'hydrate rhodique renferme 6,6 pour cent d'eau, dont l'oxygène est le tiers de celui de l'oxyde rhodique; c'est-à-dire qu'il contient un atome d'eau et un atome d'oxyde, = $\ddot{H}\ddot{R}$.

L'oxyde rhodique se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde rhodieux. Quand on expose le rhodium pulvérulent à l'action de la chaleur rouge, son poids augmente très-rapidement de $15\frac{1}{3}$ pour cent, et il paraît que la poudre noire, qui se forme dans ce cas, est de l'oxyde rhodieux. Si l'on continue à faire rougir cet oxyde, son poids s'accroît peu à peu, mais lentement, jusqu'à ce que le poids du métal soit augmenté de 18,4 pour cent, proportion qu'il n'excède pas. Si la composition de l'oxyde rhodieux est telle que je viens de le dire, l'oxygène qu'il contient est à celui de l'oxyde rhodique comme 2 : 3; et alors l'oxyde produit par la calcination est une combinaison d'oxyde rhodique dans

une proportion telle, que tous les deux contiennent la même quantité d'oxygène. Si la composition de l'oxyde rhodieux peut être exprimée par la formule \ddot{R} , l'oxyde composé le sera par celle-ci : $\ddot{R}^3\ddot{R}$. Il arrive assez souvent que les métaux se convertissent, par la calcination, en des composés de deux oxydes dans des proportions définies.

Quand on mêle un chlorure double de rhodium avec du carbonate potassique sec, et qu'on chauffe le mélange, la potasse abandonne l'acide carbonique et une partie de son oxygène, sans qu'aucune portion de rhodium soit réduite; on obtient, dans ce cas, des combinaisons d'oxyde rhodieux et d'oxyde rhodique.

Si l'on décompose, par une dissolution bouillante de potasse caustique, le chlorure de rhodium rose, insoluble dans l'eau (on le prépare en chauffant du rhodium en poudre dans un courant de gaz chlore), on obtient encore une autre combinaison d'oxyde rhodique et d'oxyde rhodieux. C'est une masse gélatineuse, contenant de l'eau; sa couleur est composée de jaune, de brun et de gris; quand on la traite par l'acide chlorhydrique, celui-ci dissout l'oxyde rhodique, et forme, avec l'oxyde rhodieux, un chlorure rhodieux insoluble. Dans cet oxyde double, les deux oxydes contiennent la même quantité de rhodium; mais l'oxyde rhodique y est combiné avec une fois et demie autant d'oxygène que d'oxyde rhodieux. Sa composition est, par conséquent, exprimée par la formule $\ddot{R}^2\ddot{R}$.

Les combinaisons du rhodium, que nous connaissons jusqu'à présent, ne sont pas isomorphes avec celles du platine; mais aussi le platine ne forme aucune combinaison qui leur soit correspondante ou proportionnelle. Il n'est donc point impossible que le rhodium et le platine appartiennent à la même série de corps isomorphes. L'oxyde rhodique devrait, à proprement parler, être appelé oxyde sesquihodieux; mais il est étonnant combien cet oxyde et les chlorures correspondants ressemblent aux oxydes et aux chlorures susosmiques et susiridiques. D'un autre côté, si la composition de l'oxyde rhodique était proportionnelle à celle de ces corps, il serait singulier que les degrés inférieurs de combinaison ne pussent point être produits.

Sulfure de rhodium. On peut le préparer par la voie sèche et par la voie humide. Par la voie sèche, on l'obtient en chauffant ensemble du rhodium et du soufre, d'où résulte une combinaison

qui fond à une très-haute température, par exemple, au feu de forge. On peut aussi l'obtenir en chauffant le chlorure rhodique et ammoniacal avec du soufre. Ce sulfure est d'un bleu gris, et doué de l'aspect métallique; d'après *Vauquelin*, il contient 25 parties de soufre sur 100 de rhodium. *Wollaston* se servait de sulfure de rhodium pour obtenir le métal en masse compacte; il le réduisait par la fusion en un culot, et brûlait ensuite le soufre à l'air libre. Pour préparer le sulfure de rhodium par la voie humide, il faut mêler la dissolution du sel double rouge avec la dissolution d'un sulfure à métal alcalin. D'abord il ne se précipite rien; mais, en chauffant, il se dépose une poudre d'un brun foncé, qui devient noire et acide par la dessiccation, ainsi qu'il arrive au sulfure platinique.

Alliages de rhodium. Le rhodium se combine, par la fusion, avec l'*arsenic*. Ce dernier peut ensuite être chassé par la chaleur, et laisse le rhodium sous forme d'un globule cohérent. Le rhodium se combine avec presque tous les métaux auxquels on a essayé de l'allier. J'ai déjà dit que quelques-uns de ces alliages se dissolvent totalement dans l'eau régale, tandis que d'autres ne cèdent à ce dissolvant que le métal uni au rhodium. On n'a pas encore pu combiner le rhodium avec le mercure. Quand on le fait fondre avec 3 à 6 parties d'*or* ou d'*argent*, il altère peu l'aspect de ces métaux; mais il les rend moins fusibles, et leur surface se couvre, pendant le refroidissement, d'oxyde rhodique. On a trouvé qu'une très-petite quantité de rhodium, ajoutée à l'acier, améliorerait les qualités de ce dernier (*voy. Fer*); et *Wollaston* s'est servi du rhodium, en raison de sa dureté et de son inaltérabilité par la voie humide, pour fabriquer des plumes métalliques. Ces plumes sont faites de deux lamelles élastiques d'*or* et d'*argent*, réunies en un angle obtus par le côté plus long, et soudées ensemble, de manière à ne laisser que la longueur nécessaire pour la fente; on les taille alors en pointe, et l'on soude à l'extrémité pointue de chaque lamelle un petit bouton de rhodium, qui s'oppose à l'usure rapide à laquelle sont sujettes les plumes fabriquées avec les métaux nobles.

7. Argent (*argentum*).

L'argent se trouve à l'état métallique, tantôt assez pur et en cristaux, qui sont le cube, l'octaèdre régulier et la plupart des

formes dérivées de ces deux; tantôt il existe combiné avec l'or, l'antimoine, l'arsenic, le tellure ou le mercure; mais, le plus souvent, il est à l'état de sulfure, soit seul, soit mêlé avec d'autres sulfures, tels que ceux de cuivre, de plomb et d'antimoine; le plus rarement on le rencontre à l'état de chlorure, de bromure et d'iode.

La manière de l'extraire de ses minerais varie suivant leur composition. Le minerai d'argent le plus répandu est le sulfure de plomb (galène), qui contient un peu de sulfure d'argent en mélange. La quantité d'argent s'élève rarement au delà de 250 grammes par quintal, et ordinairement elle est de 30 à 90 grammes.

Pour extraire l'argent de la galène, on bocarde la mine, et, par le moyen du lavage, on enlève la gangue la plus légère; on fait ensuite sécher le minerai, on le grille dans des fourneaux particuliers, de manière à brûler le soufre, et on fait fondre, avec du charbon, la masse grillée. On obtient, avec les scories, du plomb argentifère, qui se rassemble sur le sol du fourneau. On fond ensuite ce plomb dans un fourneau très-plat, appelé fourneau de coupellation, qui a la forme d'un grand plat, et qui est fait avec de la cendre de bois lessivée. Quand le métal fondu est arrivé au rouge, on met en mouvement deux soufflets, qui poussent l'air à la surface du métal, de manière que le plomb soit oxydé. Il se forme d'abord une croûte d'oxyde peu fusible, que l'on enlève deux ou trois fois; ensuite il se produit de l'oxyde plombique fusible ou *litharge*, que l'on fait écouler par une cavité pratiquée sur le côté du fourneau, vis-à-vis la tuyère des soufflets, de sorte que le courant d'air pousse l'oxyde plombique vers cette cavité. Un ouvrier est occupé sans cesse à écarter l'oxyde plombique, qui se solidifie, afin que l'oxyde fondu puisse s'écouler; car l'opération s'arrête dès que la surface du métal est couverte. Le but de cette opération est de brûler, en même temps que le plomb, les métaux susceptibles de s'oxyder, et qui consistent ordinairement en cuivre, fer et zinc; après quoi il reste de l'argent presque pur. Cependant il a besoin d'être refondu dans un fourneau semblable au précédent, mais plus petit, qu'on appelle *test*. Ce fourneau est formé de cendres de bois tamisées, bien lessivées, et enduites d'une couche de cendres d'os, et tassées dans un moule de fer; il ressemble à un grand plat, dont le fond est épais, et qui a très-peu de profondeur. La masse y est tenue à une chaleur plus intense que la première fois, parce que l'argent, qui contient moins de

plomb, est plus difficile à fondre. Toute la litharge qui se forme est absorbée par le test, et, vers la fin de l'opération, la surface du métal prend les couleurs de l'arc-en-ciel, puis devient tout à coup claire et miroitante. Ce phénomène, connu sous le nom de *fulguration* ou *éclair de l'argent*, annonce que tout le plomb est brûlé, et qu'il ne reste plus que de l'argent.

Les autres minerais d'argent, contenant peu ou point de plomb, sont exploités par un autre procédé d'extraction, par l'*amalgamation*. Ce procédé est suivi, tant en Amérique qu'à Freyberg, en Saxe. Ces minerais contiennent, outre l'argent, du soufre, de l'antimoine, du bismuth, de l'arsenic, du fer, du cuivre, etc. On cherche d'abord combien il y a d'argent, puis on mêle des minerais de différente richesse, dans des proportions telles, que l'ensemble contienne 100 à 130 grammes d'argent par 50 kilog. Si le minerai ne contient point de pyrite, il faut en ajouter. On réduit le tout en poudre très-fine, on mêle celle-ci avec environ 10 pour cent de sel marin, et on grille le mélange dans un fourneau à réverbère, en le remuant souvent. Il se forme des sulfates métalliques qui se décomposent par le sel marin, de manière à donner naissance à des chlorures métalliques, surtout à du chlorure argentique et à du sulfate sodique. Le grillage étant terminé, on retire du fourneau la masse brunie et agglomérée, on la réduit, dans un moulin, en poudre fine, on mêle celle-ci dans des tonnes avec de l'eau, et l'on y ajoute des morceaux de fer et du mercure. Les tonnes sont tournées sur leurs axes au moyen d'une roue hydraulique, ou bien on fait jouer une espèce d'agitateur dans leur intérieur. Pendant ce mouvement, qui doit durer 16 heures, le chlorure argentique est réduit par le fer; le mercure s'empare de l'argent mis en liberté, et forme avec lui un mélange liquide, appelé *amalgame*. On soutire l'amalgame, et on le presse dans des peaux peu épaisses, qui laissent passer le mercure excédant, et retiennent un composé solide de mercure et d'argent. Ce composé est distillé, *per descensum*, dans un appareil particulier, qui permet de recueillir le mercure sous l'eau, tandis que l'argent reste sous forme d'un gâteau poreux. — Cette opération, qui paraît compliquée, est cependant fort simple, et elle a été portée en Saxe à un tel degré de perfection, qu'on n'y perd pas un demi pour cent de mercure par an, et que l'argent est complètement séparé.

L'argent obtenu en grand est assez pur; mais, pour l'avoir à

l'état de pureté chimique, il faut le soumettre à l'opération suivante : On le dissout dans l'acide nitrique pur, on filtre la dissolution, et on y verse une solution filtrée et chaude de sel marin, jusqu'à ce qu'il ne s'y précipite plus rien. Le précipité est du chlorure argentique; les autres sels métalliques restent dans la dissolution. On lave bien le chlorure avec de l'eau bouillante, et on le dessèche. On retire le métal du chlorure argentique par le moyen suivant : On mêle ce dernier avec parties égales de carbonate potassique ou sodique anhydre, et on introduit le mélange dans un creuset; ce qui adhère au mortier et au pilon est enlevé par le frottement avec une nouvelle portion d'alcali, et on l'ajoute au reste. Le creuset est ensuite chauffé jusqu'au rouge sombre; on le maintient à cette température pendant une demi-heure, ou, en général, jusqu'à ce que la masse soit convertie en un mélange d'argent métallique et de sel fondu. L'alcali s'empare du chlore contenu dans le chlorure argentique, et donne, en retour, de l'acide carbonique et de l'oxygène, qui s'en vont à l'état de gaz. Si l'application de la chaleur était portée jusqu'à la fusion, le dégagement du gaz occasionnerait une effervescence: l'alcali, aussi bien que les particules d'argent, seraient projetés contre les parois du creuset, et il serait difficile de détacher l'argent parfaitement et de le recueillir. Cette projection n'a pas lieu si la décomposition se fait dans le mélange non fondu. Le creuset est ensuite chauffé à une température à laquelle l'argent fond; celui-ci s'obtient alors à l'état de régule aggloméré. Pour prévenir la projection de l'argent, on emploie d'ordinaire, si l'expérience doit être faite en grand, deux fois plus de potasse que ne pèse le chlorure argentique; on la fait fondre dans un creuset, et, après qu'elle est devenue fluide, on y projette, par petites portions, le sel argentique, qui se réduit avec dégagement d'oxygène et de gaz acide carbonique. Après que tout le sel argentique y a été introduit, on augmente la chaleur de manière à faire fondre l'argent, qui, par le refroidissement, se réunit en culot au fond du creuset.

Gay-Lussac mêle très-intimement 100 parties de chlorure argentique, 70,4 parties de craie et 4,2 de charbon en poudre; et, après avoir rempli un creuset de ce mélange jusqu'aux $\frac{2}{3}$ de la hauteur, il le calcine au rouge. A mesure que la masse s'affaisse, on ajoute de nouvelles quantités de mélange, et l'on finit par élever la température jusqu'au point de fusion de l'argent. La décomposition s'opé-

rant ici dans une masse non encore fondue, il ne se produit point de projection. *Mohr* ajoute au chlorure argentique le tiers de son poids de colophane, et il fait chauffer le mélange dans un creuset. L'hydrogène de la résine réduit l'argent, avec développement d'acide chlorhydrique, qui colore la flamme du gaz en vert. Dès que le gaz cesse de brûler, on ajoute du borax et on fait fondre la masse.

On obtient l'argent à l'état de division mécanique extrême, en traitant une solution de nitrate argentique à froid par une solution de chlorure sodique; on laisse le chlorure argentique ainsi précipité se ramasser au fond, sans le chauffer; on décante le liquide, et, s'il y reste des métaux étrangers en dissolution, on verse sur le chlorure argentique une nouvelle quantité d'eau, on laisse le sel de nouveau se déposer, et on répète cette opération jusqu'à ce que toute la solution métallique soit enlevée par le lavage. On introduit ensuite le chlorure argentique dans une capsule de platine, on y verse de l'eau, acidulée de quelques gouttes d'acide sulfurique, et on y plonge une lame de zinc distillé, exempte de plomb et de fer. En moins de 12 heures, l'argent est réduit à l'état d'une masse volumineuse, d'un gris foncé; ce n'est pas là de l'argent pur, mais une combinaison de celui-ci avec un peu de zinc. La lame de zinc est retirée, la liqueur décantée, et l'argent traité à froid par de l'acide sulfurique étendu: il se produit un vif dégagement de gaz hydrogène, et le zinc se dissout. La poudre métallique est lavée à l'eau froide, jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus précipité par le chlorure barytique, puis on la fait dessécher sans l'intervention de la chaleur. Elle se trouve alors dans un état tellement divisé, qu'on peut l'étendre sur la peau comme de la poudre de talc et de graphite. Dans cet état, l'argent est gris foncé. Si, pendant la préparation, on précipite le chlorure argentique à chaud, de manière qu'il s'agglomère, ou qu'on le lave avec de l'eau chauffée au delà de $+60^{\circ}$, ou qu'on le dessèche à chaud, on obtient l'argent à l'état compacte, de couleur plus blanche, et présentant davantage les caractères d'un métal. En le frottant sur la peau, on éprouve la sensation de petites granulations dures. Ainsi, une légère élévation de température a modifié l'état de l'argent; peu importe que cette modification se soit effectuée pendant que l'argent était encore uni au chlore, ou qu'il en était déjà séparé. Ce fait, quelque insignifiant qu'il paraisse, mérite cependant une grande attention. ◀

Il n'est pas difficile non plus de réduire l'argent par la voie humide. Le meilleur moyen d'atteindre ce but consiste à fondre le chlorure argentique dans une capsule de porcelaine, à verser de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique sur le gâteau refroidi, et à mettre à sa surface un morceau de fer d'un poids égal au sien. Après un intervalle de 12 heures, la majeure partie du fer est dissoute à l'état de chlorure, et l'argent se trouve réduit de manière qu'on peut le retirer de la capsule sous la forme d'une masse cohérente. On le réduit en petits morceaux, qu'on broie entre les doigts, et on le fait bouillir d'abord avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, et ensuite avec de l'eau pure, tant que celle-ci conserve la propriété de bleuir le cyanure ferrico-potassique. Sous cette forme, l'argent est souvent employé pour les expériences de chimie. On peut l'obtenir encore plus divisé, en le dissolvant dans l'acide nitrique, et précipitant la dissolution avec du cuivre métallique. Mais, obtenu par ce moyen, qu'on emploie ordinairement, l'argent contient toujours du cuivre.

L'argent pur et réuni par la fusion est le plus blanc de tous les métaux, et celui qui est susceptible du plus beau poli. Il est plus dur que l'or, mais plus mou que le cuivre, et, après l'or, il est plus ductile qu'aucun autre métal; un grain (5 centigrammes) d'argent peut être tiré en un fil long de quatre cents pieds (environ 130 mètres). Un fil du diamètre de 0,3 ligne (environ $\frac{1}{4}$ de millimètre) porte, suivant *de Sickingen*, un poids de 20 livres et 11 onces (environ 10,341 grammes) avant de se rompre. L'argent entre en fusion à une chaleur moins forte que l'or et le cuivre, environ à + 1061 degrés du pyromètre à registre de Daniell, ou à + 1023 degrés du thermomètre à air. A une température très-élevée, par exemple, au foyer d'un miroir ardent, il entre en ébullition et se volatilise. Ajoutons, toutefois, que l'argent poli ne fond pas au foyer d'un miroir ardent, même à une température où le platine entre en fusion, parce que sa surface lisse renvoie les rayons lumineux sans les décomposer. Quand de l'argent parfaitement pur, qui a été fondu, reprend la forme solide, il se produit une sorte de végétation à sa surface, et parfois une petite portion d'argent est projetée au loin; on dit alors qu'il *roche*. Pendant longtemps la cause de ce phénomène était inconnue; mais *Lucas* a fait voir qu'il provient de ce que l'argent absorbe, en fondant, un peu d'oxygène, qui se dégage au moment de la

solidification du métal. *Lucas* a prouvé qu'il en est ainsi, d'abord, parce que, quand on verse quelques livres d'argent fondu dans de l'eau sous une cloche de verre remplie d'eau, le métal dégage, en se solidifiant, une petite quantité d'air, qui est de l'oxygène presque pur; ensuite parce que l'argent fondu ne roche pas, quand on le couvre de charbon en poudre peu d'instants avant qu'il ne se solidifie, et que sa surface, au lieu de rocher, se couvre de réseaux cristallins très-fins. Il suffit que l'argent contienne un à deux pour cent de cuivre pour l'empêcher d'absorber l'oxygène, et par conséquent de rocher. La manière la plus simple de constater cette faculté qu'a l'argent d'absorber le gaz oxygène, à la fusion, consiste à faire l'expérience suivante, indiquée par *Gay-Lussac*. On jette un peu de salpêtre sur de l'argent qu'on fait fondre dans un creuset, et on maintient le tout en fusion pendant une demi-heure. Alors on retire le creuset du feu, et on le porte rapidement sous une cloche remplie d'eau; ce qu'on peut faire sans danger. L'argent développe de cette manière 20 fois son volume de gaz oxygène.

Lorsqu'on laisse refroidir l'argent avec lenteur, il forme quelquefois des cristaux assez gros, qui sont des octaèdres réguliers. En réduisant l'argent au moyen de la pile, il cristallise, tantôt en paillettes, tantôt en cubes à arêtes tronquées. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,05701; d'après *Dulong* et *Petit*, = 0,05507. Le poids spécifique de l'argent varie entre 10,474 et 10,542.

Il a peu d'affinité pour l'oxygène, et, seul, il ne peut être oxydé à aucune température, ni par l'air, ni par l'eau. Cependant il est des circonstances où l'on parvient à l'oxyder à l'aide de très-hautes températures, par exemple, quand on décharge une forte batterie galvanique avec une feuille très-mince d'argent, ou qu'après avoir placé de l'argent sur un charbon rouge, on l'expose à un courant de gaz oxygène; dans ce dernier cas, l'argent brûle, d'après *Vauquelin*, avec une flamme conique, dont la base est jaune, le milieu pourpre, et le sommet bleu. Si l'on recueille la fumée qui se dégage pendant l'expérience, on trouve, en l'examinant, qu'elle consiste en oxyde argenteux. En mêlant ce métal avec des corps qui, à une température élevée, ont de l'affinité pour l'oxyde argenteux, on parvient quelquefois à oxyder une petite quantité d'argent à la chaleur nécessaire pour le fondre: il se forme alors un verre jaune. L'acide nitrique est le meilleur dissolvant de l'argent.

L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide de la chaleur ; l'acide chlorhydrique concentré l'attaque très-peu : cependant quand on le fait digérer pendant quelque temps avec cet acide, sa surface se couvre de chlorure argentique, qui rend l'acide laiteux quand on l'étend. Lorsqu'on laisse une solution de sel ammoniac s'évaporer sur de l'argent, on trouve, après que le sel a été enlevé par le lavage, une tache noire, si le métal a subi le contact de la lumière. A l'exception de l'or, l'argent, chauffé au rouge, résiste mieux que tout autre métal à l'action du nitre et des alcalis caustiques. Aussi se sert-on, en chimie, de creusets en argent pur, toutes les fois qu'il s'agit de fondre un corps à l'aide d'un alcali ; car les creusets de platine, qui d'ailleurs résistent si bien aux acides et à la plus forte chaleur, sont dissous et détruits par les alcalis caustiques.

L'atome de l'argent, représenté par Ag, pèse 1351,607.

L'argent a trois degrés d'oxydation : l'oxyde argentique, l'oxyde argentique, et le suroxyde d'argent.

1. *Oxyde argentique*. Il a été découvert, en 1839, par *Woehler*. On l'obtient en faisant arriver du gaz hydrogène sec sur un sel argentique à acide organique, tel que l'acide citrique, introduit dans un vase convenable, qui plonge dans de l'eau bouillante. L'oxyde argentique se réduit en oxyde argentique, en même temps qu'il se produit de l'eau ; et il reste, après que l'opération est terminée, un sel argentique acide, de couleur brune foncée. L'eau enlève la moitié de l'acide, et laisse le sel neutre. Si l'on décante l'eau acide et qu'on y ajoute de nouveau de l'eau pure, celle-ci dissout une petite quantité de sel, qui acquiert par là une couleur rouge foncée, semblable au vin de Porto. Pour dissoudre complètement ce sel, il faut employer une grande quantité d'eau. Cette solution, ainsi que le sel non dissous, donnent, par le traitement avec l'hydrate potassique, l'oxyde argentique sous forme d'une poudre noire, pesante, qui reste noire par la dessiccation, et prend, sous le brunissoir, un aspect noir, brillant, mais nullement métallique. Environ à $+ 100^{\circ}$, il se décompose avec dégagement de gaz oxygène, pendant qu'il reste de l'argent métallique. Il forme avec l'acide chlorhydrique un chlorure brun, qu'on obtient aussi en précipitant par le sel marin la solution aqueuse du sel argentique. L'oxyde argentique une fois séparé ne se laisse plus dissoudre dans l'eau à l'aide d'acides puissants, mais il se

décompose par là, comme les sousoxydes, en oxyde argentique et en argent métallique : le premier se combine avec l'acide. L'ammoniaque le décompose de la même manière. Cependant le sel argenteux lui-même n'est pas décomposé ; mais il prend, en se dissolvant, une couleur rouge foncée. La solution aqueuse d'un sel argenteux est décomposée par l'ébullition. La liqueur commence par prendre une nuance d'un jaune vert et bleu ; il se sépare à la fin de l'argent métallique, pendant qu'il se forme dans la solution un sel argentique.

L'oxyde argenteux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Argent.....	96,433	2
Oxygène.....	3,567	1

Poids atomique, = 2803,214 ; formule, = AgO ou $\dot{\text{A}}\text{g}$. Bien que l'oxyde argenteux ne se combine pas directement avec les acides, il est cependant probable qu'il s'y combine à l'état naissant ; car, lorsqu'on dissout jusqu'à saturation le carbonate stanneux dans de l'acide nitrique très-étendu et parfaitement exempt d'acide nitreux, et qu'on fait tomber cette solution goutte à goutte dans une dissolution neutre de nitrate argentique, lorsqu'on agite bien le mélange et qu'on l'abandonne au repos, on voit que la liqueur devient insensiblement jaune, puis brunâtre, et enfin d'un brun pourpre foncé. Ce changement de coloration ne repose très-probablement que sur la formation d'un nitrate stannique et d'un nitrate argenteux. Si le mélange est un peu concentré, il s'en sépare un précipité brun foncé. Dans la solution humide, l'acide sulfurique produit un précipité bleu foncé, qui peut être du sulfate argenteux.

2. *Oxyde argentique.* Les propriétés de cet oxyde ont été bien moins étudiées qu'on n'aurait dû l'attendre pour un métal aussi généralement employé. On l'obtient en versant goutte à goutte une solution de nitrate argentique dans une solution d'hydrate potassique pur, de manière cependant que l'acide ne soit pas complètement saturé par l'acide du sel argentique, si l'on veut prévenir un mélange de carbonate argentique, dû à l'acide carbonique que l'hydrate alcalin pourrait avoir absorbé. Pour écarter la présence de l'acide carbonique, on prescrit ordinairement l'emploi de l'eau de chaux, qui précipite l'acide carbonique ; mais ceci ne peut s'exécuter en petit, car l'eau de chaux contient très-peu de chaux

en dissolution. L'eau de baryte, saturée à chaud, remplit beaucoup mieux le but qu'on se propose. L'oxyde précipité est floconneux et d'un gris brun. Par la dessiccation, il devient un peu plus foncé. Desséché entre $+ 60^{\circ}$ et $+ 80^{\circ}$, il devient presque noir. D'après *Gay-Lussac* et *Thenard*, il est anhydre.

En mêlant une solution concentrée de sel argentique avec une solution également concentrée d'hydrate potassique en excès, et en faisant bouillir le mélange, on obtient l'oxyde sous forme d'une poudre lourde et d'un noir pur; il diffère beaucoup, par son aspect, de celui qui est précipité à froid dans les solutions étendues. Cette différence se rattache à ce que l'on a déjà dit sur la précipitation de l'argent métallique, suivant qu'elle est faite à froid ou à chaud. *Grégoire* prescrit de préparer l'oxyde argentique avec le chlorure argentique bien lavé et encore humide, en faisant bouillir celui-ci dans une capsule d'argent ou de platine avec une lessive de potasse de 1,25 à 1,3 poids spécifique. Il faut continuer l'ébullition pendant quelque temps; on reconnaît que celle-ci a été suffisamment prolongée, en dissolvant un échantillon du produit bien lavé dans l'acide nitrique; s'il ne reste plus de chlorure argentique, la décomposition est achevée. Dans le cas contraire, il faudra broyer la matière non dissoute dans un mortier avec une nouvelle solution de lessive, puis recommencer l'ébullition et l'épreuve. L'oxyde noir pesant est facile à laver, quand on y verse, à diverses reprises, de l'eau pure froide. En y ajoutant de l'eau bouillante, on voit qu'une partie de l'oxyde se soulève, ce qui semble indiquer un commencement de dégagement de gaz oxygène; l'oxyde est soulevé par les petites bulles de gaz qui s'y attachent. Son poids spécifique est de 7,143, suivant *Herapath*. Exposé au soleil, cet oxyde dégage une certaine quantité de gaz oxygène, et produit une poudre noire. On n'a point encore examiné si cette poudre est un sous-oxyde, ou de l'argent réduit. L'oxyde argentique est une base énergique; il est légèrement soluble dans l'eau pure, exempte de sel, réagit comme les alcalis sur le papier de tournesol rougi, et déplace, de leurs combinaisons avec les alcalis, une portion des acides, avec lesquels il forme des composés insolubles. Il n'est pas dissous par les dissolutions d'hydrate potassique ou sodique.

L'oxyde argentique se combine avec l'ammoniaque caustique, et produit ainsi un corps appelé *argent fulminant*, très-dangereux par la violence avec laquelle il fait explosion. Il a été découvert,

en 1788, par *Berthollet*. On l'obtient en précipitant le nitrate argentinique par l'eau de chaux, lavant l'oxyde sur un filtre, et l'étendant sur du papier brouillard, afin de lui enlever autant d'eau que possible. On verse ensuite de l'ammoniaque caustique sur l'oxyde encore humide, on laisse les deux corps en contact pendant quelques heures; on décante le liquide, et on transporte la poudre noire, avec précaution et par petites quantités, sur du papier brouillard. Cette poudre noire est l'argent fulminant. Un moyen beaucoup plus expéditif, pour le préparer, consiste à dissoudre un sel argentinique dans de l'ammoniaque caustique, et à précipiter la liqueur par l'hydrate potassique en excès.

Si l'on comprime l'argent fulminant avec un corps dur pendant qu'il est encore humide, il fait explosion avec une violence sans exemple; et quand il est sec, il suffit de le toucher avec une plume pour qu'il fulmine. Je dois dire aux jeunes lecteurs dont la curiosité pourrait être piquée par des effets si violents, que ce produit a causé des malheurs, même entre les mains de chimistes expérimentés et prudents. On risquerait sa vie, si l'on essayait de l'introduire dans un flacon de verre.— La liqueur décantée de dessus l'argent fulminant contient une dissolution de ce corps dans l'ammoniaque caustique. Il s'en décompose un peu pendant l'évaporation: de l'argent est réduit, du gaz nitrogène se dégage; et pendant que l'ammoniaque se volatilise, il se dépose de petits cristaux brillants et opaques, qui, lorsqu'on les touche avec un corps dur, même au milieu de la liqueur, font explosion, brisent le vase, et lancent le liquide de tous côtés. Ce corps est si dangereux à manipuler, qu'il n'a encore été l'objet d'aucune analyse. Avant qu'on connût l'existence des nitrures métalliques explosifs, *Sérullas* avait admis que l'argent fulminant devait être considéré comme une combinaison de nitrogène et d'argent, et que sa détonation était analogue à celle de l'iodure de nitrogène. Depuis la découverte des nitrures métalliques, cette opinion a gagné encore en probabilité. On pourrait considérer comme du nitrure argentinique surtout les cristaux qui se déposent dans la liqueur ammoniacale; c'est ce qui expliquerait l'extrême violence avec laquelle ces cristaux détonent aux moindres contacts; d'un autre côté, le corps qui est précipité pourrait être composé de nitrure et d'oxyde argentinique.

L'oxyde argentinique est, dit-on, soluble en petite quantité dans l'eau de baryte.

L'oxyde argentique se dissout, par la fusion, dans les flux vitreux, et les colore en jaune. Pour préparer avec cet oxyde un émail jaune, il faut procéder comme il suit. On prend trois parties de verre de plomb et une partie de flint-glass grossièrement pulvérisé, on verse sur le mélange une dissolution de $\frac{1}{6}$ d'argent dans l'acide nitrique, on évapore le tout en le remuant souvent, et ayant soin de le garantir de la poussière. La masse desséchée est fondue et versée hors du creuset; après le refroidissement, on la réduit en poudre fine, et on s'en sert pour peindre sur émail. Quand la peinture, appliquée sur l'émail, est fondue, on l'expose, pendant qu'elle est encore rouge, à la fumée de végétaux enflammés, qui fait paraître la belle couleur jaune.

L'oxyde argentique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Argent.....	93,11	1
Oxygène.....	6,89	1

Poids atomique, = 1451,607; formule, = AgO ou Äg.

3° *Suroxyde d'argent*. Il a été découvert, en 1814, par *Ritter*. Il se dépose sur le conducteur positif de la pile, quand on décharge celle-ci à travers une faible dissolution d'argent. D'après *Ruhland*, il cristallise en aiguilles longues de 6 à 8 millimètres, douées de l'éclat métallique et entre-croisées; suivant *de Grothius*, il forme des tétraèdres. *Wallquist* l'a trouvé cristallisé en octaèdres réguliers, qui ont de la tendance à se réunir bout à bout, comme attachés à un fil. Comme ces cristaux sont très-petits, ils prennent, au premier abord, l'aspect de prismes. Le suroxyde argentique est d'un gris noir, brillant, cassant, et supporte l'ébullition dans l'eau sans se décomposer; mêlé de soufre ou de phosphore, il détone sous le choc du marteau. *Wallquist* a constaté que, chauffé à une certaine température, ce suroxyde perd du gaz oxygène; et il se produit un degré d'oxyde inférieur, qui, pour se décomposer, exige une température plus élevée. Traité par l'acide chlorhydrique, il dégage du gaz chlore, et se transforme en chlorure argentique; *de Grothius* dit que, quand on le met dans l'ammoniaque, il produit un dégagement si abondant de gaz nitrogène, que les particules d'oxyde s'agitent dans la liqueur avec un mouvement semblable à celui d'une fusée, et qu'en peu d'instant la masse entière se convertit en écume. Par l'action des acides, il se réduit à l'état d'oxyde avec dégagement de gaz oxygène. Les acides en

eux s'oxydent aux dépens du suroxyde argentique, et les acides ainsi formés s'unissent à l'oxyde argentique. C'est pourquoi le suroxyde argentique se dissout sans dégagement de gaz oxygène dans l'acide nitrique contenant de l'acide nitreux. D'après *Wallquist*, il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Argent.....	87,11	1
Oxygène.....	12,89	2

Poids atomique, = 1551,607; formule, = AgO^2 ou Ag .

Sulfure d'argent. L'argent s'unit facilement au soufre, et forme avec lui une masse cristalline d'un gris plombé et d'un aspect métallique; elle est plus fusible que l'argent, cristalline si molle, qu'on peut la couper au couteau. Cette combinaison se rencontre aussi dans la nature, tantôt sous forme compacte, tantôt cristallisée en cubes octaèdres, et sous d'autres formes appartenant au système régulier. Elle est si molle, que le roi de Pologne, *Auguste*, fit frapper des médailles avec quelques morceaux de sulfure d'argent qui furent trouvés, sous son règne, dans les mines d'argent de Saxe. Le soufre a beaucoup d'affinité pour l'argent, de sorte qu'il est difficile de décomposer le sulfure par le grillage. Quand on a recours à la fusion avec le nitre, on perd souvent de l'argent par l'effervescence qui se produit. La meilleure méthode, pour réduire l'argent, consiste à fondre le sulfure et à remuer la masse fondue avec un fer rouge, jusqu'à ce qu'elle soit transformée en sulfure de fer et en argent métallique: pour débarrasser ce dernier du fer, on le refond avec du nitre et un peu de borax. Le sulfure d'argent et l'argent se fondent ensemble en toutes proportions. Quand on conserve pendant longtemps de l'argent dans un lieu habité, sa surface se ternit d'abord et prend une teinte sombre, jaunâtre, qui finit par devenir de plus en plus noire. Cette teinte terne est produite par du sulfure d'argent, dont le soufre provient des émanations des hommes et des animaux. De là vient que l'argent noircit beaucoup dans les endroits où l'on brûle des minéraux chargés de soufre, par exemple, du charbon de terre, comme en Angleterre. Lorsqu'on touche de la morue préalablement trempée dans une lessive de cendres, ou des œufs pourris, etc., avec une cuiller d'argent, celle-ci devient noire par la même raison. De l'argent terni par du soufre peut être facilement nettoyé avec de la suie et du vinaigre, et mieux encore par une dissolution de

caméléon minéral (obtenu en calcinant l'oxyde manganique avec du nitre). L'argent décompose le sulfide hydrique à la température ordinaire de l'air; cette décomposition s'effectue de même par la calcination dans un courant de gaz. Le sulfure d'argent est, au contraire, réduit par la calcination dans un courant de gaz hydrogène; de même que plusieurs métaux sont oxydés, à une température élevée, par un courant de gaz aqueux, tandis qu'ils sont réduits dans un courant de gaz hydrogène. On obtient le sulfure d'argent par voie humide, en précipitant la solution d'un sel d'argent par du gaz sulfide hydrique. On l'obtient encore en dissolvant de l'argent dans du sulfure de potassium fondu, et enlevant celui-ci par l'eau. Le sulfure argentique est une sulfobase puissante; calciné jusqu'au rouge dans des vaisseaux fermés, il retient les sulfides volatils, dont les combinaisons avec les alcalis sont décomposées à cette température.

Le sulfure argentique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Argent.....	87,04	1
Soufre.....	12,96	1

Poids atomique, = 1552,772; formule, = AgS ou $\dot{\text{A}}\text{g}$.

On ne connaît pas encore de combinaison de l'hydrogène avec l'argent.

Quant au *nitrogène*, on pense qu'il entre dans la composition de l'argent fulminant, plus haut mentionné.

Phosphure d'argent. L'argent s'unit facilement au phosphore. La combinaison est blanche, cristalline, à cassure grenue, aigre; elle peut être coupée au couteau. L'argent se combine, pendant la fusion, avec plus de phosphore qu'il ne peut en retenir après le refroidissement, de manière qu'une partie de phosphore se sépare et brûle, quand la masse se solidifie. Ce phosphure paraît être composé de 80 parties d'argent et de 20 parties de phosphore. L'argent étant réduit tant par l'hydrogène que par le phosphore, on ne peut produire le phosphure argentique, par la voie humide, en précipitant l'argent au moyen du gaz phosphure hydrique.

Carbure d'argent. Lorsqu'on fait fondre de l'argent sous une couche mince de charbon en poudre, le métal absorbe du carbone sans changer d'aspect ni de malléabilité. En le dissolvant ensuite dans de l'acide nitrique étendu, le charbon reste sous forme de flocons noirs, combustibles sans résidu. Au reste, on obtient

très-souvent une combinaison chimique de carbone et d'argent, lorsqu'on chauffe au rouge, à l'abri du contact de l'air, les sels argentiques à acides végétaux. Suivant *Gerhardt et Cahours*, le cuminate argentique, calciné dans un creuset ouvert, laisse un résidu mat, jaune, terreux, qui reste inaltérable. L'acide nitrique en dissout l'argent, et laisse $5\frac{1}{2}$ pour cent de charbon, ce qui correspond à 1 atome de chaque élément, $= \text{AgC}$.

Une solution de pyroracémate argentique; longtemps exposée à la chaleur d'un bain d'eau, s'altère par l'influence de l'air et jaunit, en même temps qu'il se dépose une poudre brune; on filtre ensuite le liquide, et on le fait bouillir: il se dégage du gaz acide carbonique pendant qu'il se précipite une poudre métallique de couleur foncée, qui, après le lavage et la dessiccation, est d'un gris noir. Cette poudre se compose de 90 parties d'argent et de 10 parties de carbone, $= \text{AgC}^2$. D'après *Regnault*, on obtient le même composé en chauffant le maléate argentique dans un creuset d'argent couvert: le sel est détruit avec une légère détonation. La masse noire, qui reste, est $= \text{AgC}^3$. Ce composé est détruit par la calcination à l'air, et donne un résidu d'argent métallique.

Le *boronitrure d'argent* s'obtient, d'après *Balmain*, en mêlant 1 atome de boronitrure de zinc exactement avec 1 atome de chlorure argentique, et exposant le mélange à la chaleur blanche, dans un creuset couvert: il se forme du chlore zincique qui se volatilise, pendant qu'il reste du boronitrure d'argent. C'est un corps blanc, pulvérulent, léger, qui n'est attaqué ni par les acides ni par les alcalis; il ne s'altère pas même par la calcination dans un courant de gaz hydrogène ou de gaz chlore; fortement chauffé à l'air, il prend un éclat phosphorescent d'un beau vert.

Siliciure d'argent. En mêlant ensemble de l'acide silicique, de la poudre de charbon et de l'argent très-divisé, et faisant fondre le mélange sous une couche de verre exempt de métal, dans un creuset couvert, on obtient un régule d'argent qui, par la solution dans l'acide nitrique, laisse des flocons gélatineux d'acide silicique.

Alliages d'argent. Les alliages de l'argent avec les radicaux des alcalis et des terres sont encore inconnus.

Il est facile de combiner l'argent avec le *sélénium*. L'argent est noirci par les vapeurs de sélénium, par l'acide sélénieux, et par le

sélénide hydrique. La combinaison est tout aussi facile à produire par la voie humide, en précipitant un sel argentique par le sélénide hydrique, que par la voie sèche, en faisant fondre le sélénium avec l'argent. Le sélénure obtenu par la voie humide fond facilement en un globule d'un blanc d'argent, qui est susceptible de s'aplatir un peu, et qu'on ne peut débarrasser entièrement du sélénium, ni par le grillage, ni par la fusion avec du borax, de l'alcali et du fer; ce dernier s'y dissout, et produit une combinaison grenue, de couleur foncée, grise jaunâtre. Si l'on fait fondre du sélénure argentique, obtenu par précipitation, avec du sélénium, il en prend une certaine quantité, qu'il retient même à la chaleur rouge. En fondant, sa surface devient miroitante; après le refroidissement, il est gris et mou. La portion de sélénium qu'on y a ajoutée peut être chassée par le grillage. Le sélénure argentique est une sélénibase très-forte; celui qu'on a obtenu par précipitation est formé de 73,16 parties d'argent, et 26,84 de sélénium, ou d'un atome des deux éléments, = Ag Se. Dans le sélénure, qui a été saturé de sélénium par la fusion, l'argent est uni au double de sélénium, ou 57,68 parties d'argent y sont combinées avec 42,32 de sélénium, = Ag Se².

La nature nous offre l'alliage de *tellure* et d'argent dans les mines d'or tellurifères de la Transylvanie, où on le trouve tantôt seul, tantôt accompagné de tellurure de plomb, combiné comme telluribase avec le telluride aurique. Le tellurure argentique se rencontre en quantité assez considérable dans l'Altai et dans la mine Savodinsky; il constitue une masse métallique à gros grains, molle et demi-ductile; sa couleur est le gris intermédiaire entre celui de l'acier et celui du plomb. Il contient un atome de chaque élément, = Ag Te, et une petite quantité de sulfure de tellure à l'état de mélange.

L'argent s'allie très-aisément à l'*arsenic*, et en conserve une partie, même au feu le plus violent. Cette combinaison se rencontre dans la nature, quoique très-rarement; les minéralogistes lui ont donné le nom d'*argent arsenical*.

D'après *d'Elhujar*, l'argent et le *tungstène* se combinent par la fusion. La combinaison est d'un brun pâle, spongieuse et un peu ductile.

L'argent forme avec le *molybdène* un mélange gris, grenu, et aigre.

L'*antimoine* et l'argent produisent une masse métallique aigre, qui se décompose aisément par la fusion à l'air, l'antimoine étant converti en oxyde, qui se sublime et s'échappe sous forme de fumée. Cette combinaison se rencontre dans la nature ; on lui a donné le nom d'*argent antimonial*.

L'argent peut être allié à l'*iridium*, sans perdre de sa ductilité ; et quand on traite l'alliage par l'acide nitrique, l'argent se dissout, tandis que l'iridium reste sous forme pulvérulente.

Il est facile de combiner l'argent avec le *bismuth* ; l'alliage est cassant, et peut être décomposé par la coupellation, comme l'alliage d'argent et de plomb.

L'*étain* forme avec l'argent une masse aigre ; une très-petite quantité d'étain suffit pour détruire la ductilité de l'argent. Mais un mélange d'une partie d'argent et de deux parties d'étain est un peu ductile. La meilleure manière de séparer les deux métaux consiste à réduire l'alliage à l'état de limaille, et à distiller celle-ci avec du chlorure mercurique.

L'argent et le *plomb* fondent et s'unissent à une température moins élevée que celle qui est nécessaire pour la fusion de l'argent seul. L'alliage est ductile ; il se décompose par l'action de la chaleur rouge, ainsi que j'aurai occasion de le répéter.

L'argent et le *zinc* forment une masse métallique cassante et à grain fin.

En faisant fondre ensemble parties égales, par exemple, de *nickel* et d'argent, et laissant le creuset refroidir lentement, on obtient deux couches métalliques séparées, dont l'inférieure est de l'argent contenant un peu de nickel, et dont la supérieure est du nickel argentifère. Le *cobalt* se comporte de la même manière ; une faible proportion de cobalt rend l'argent cassant, et la petite quantité d'argent que retient le cobalt donne à ce métal une couleur plus claire.

L'argent et le *fer* s'allient facilement en fondant, et on ne peut pas les séparer l'un de l'autre par la coupellation, à l'aide du plomb. Pour les séparer il faut avoir recours aux acides, ou à la fusion avec le *borax* et le *nitre* ; ou bien il faut faire fondre l'alliage avec du sulfure de plomb, puis soumettre l'argent plombifère à la coupellation, comme je le dirai un peu plus loin.

Le *manganèse* et l'argent se combinent par la fusion, et peuvent être séparés l'un de l'autre par la coupellation.

L'argent et le *cuivre* s'allient avec beaucoup de facilité ; l'alliage qui en résulte constitue l'argent travaillé ordinaire. On ajoute du cuivre à l'argent, pour le rendre plus dur et moins sujet à s'user, sans que pour cela sa malléabilité soit sensiblement diminuée. L'addition d'une grande quantité de cuivre rend l'argent rougeâtre, et l'argent des orfèvres a communément une couleur moins blanche que l'argent pur.

La quantité d'argent qui se trouve dans un alliage de cuivre et d'argent, constitue son *titre*. Ainsi, en France, la monnaie d'argent est au titre de $\frac{900}{1000}$, c'est-à-dire qu'elle contient sur 1000 parties 900 parties d'argent. L'argent pur est donc représenté par $\frac{1000}{1000}$. Le titre de l'argent monnayé diffère ordinairement de celui de l'argent travaillé, et dans chaque pays il est réglé par une loi. Celle-ci accorde une tolérance de $\frac{3}{1000}$ au-dessus et au-dessous du titre fixé. Dans les pays du Nord (Suède, Allemagne, etc.), l'évaluation du titre se fait au poids de marc, = 16 loths, ou 288 grains (environ 15 grammes) d'argent pur, = $\frac{1000}{1000}$. Afin d'éviter que les orfèvres ne trompent le public en introduisant trop de cuivre dans l'alliage, le gouvernement entretient un atelier de *contrôle*, où chaque pièce d'argenterie est essayée. Quand on y trouve la quantité d'argent voulu par la loi, on munit la pièce d'un timbre particulier : c'est alors de l'*argent contrôlé* ; si, au contraire, la pièce d'argenterie est au-dessous du titre légal, on la brise, et on rend les morceaux à l'orfèvre. Pour contrôler de l'argent, on ratisse des morceaux très-petits de la partie inférieure non polie de la pièce, on les pèse avec soin, et on les coupelle avec du plomb ; ce dernier passe avec le cuivre, sous forme de *scories*, à travers la coupelle, tandis que l'argent, réuni en un grain, reste ; on le pèse. Cette opération, connue sous le nom de *coupellation*, exige beaucoup de soin, surtout lorsqu'elle s'applique à de très-petites quantités de matières. Elle est fondée sur ce que l'oxyde plombique forme, avec l'oxyde cuivrique, une masse fusible qui s'écoule du métal, et qui pénètre dans les pores de la coupelle sur laquelle on calcine l'alliage.

La *coupelle* est faite avec des cendres de bouleau bien lessivées, ou avec des os calcinés, ou bien avec un mélange de ces deux substances. Pour la préparer, on prend une forme en laiton, plus profonde que la coupelle ne doit être épaisse ; on la remplit de cendre un peu humectée, que l'on y tasse avec un pilon d'a-

cier, dont la surface inférieure est polie, et présente à peu près la même courbure qu'un verre de montre. On enfonce le pilon au moyen de quelques coups de marteau très-forts; il importe de mettre toute la cendre à la fois, car, autrement, la coupelle se partage en couches quand on la chauffe. On la sèche avec beaucoup de précaution, et on la fait rougir avant de s'en servir. Une partie, en poids, de la coupelle absorbe, pendant la coupellation, l'oxyde formé par les deux parties de plomb, proportion d'après laquelle on peut se régler pour le choix de la grandeur de la coupelle. Quand on fond ensemble du plomb et du cuivre seulement, une partie du cuivre est réduite en scories par six parties de plomb; mais quand le cuivre est allié à l'argent, il faut employer une bien plus grande quantité de plomb. La quantité de plomb nécessaire pour différentes proportions de cuivre et d'argent, a été déterminée; voici le résultat des expériences faites à cet égard : 1 partie de cuivre allié avec 30 parties d'argent exige 128 de plomb; avec 15 d'argent, 96 de plomb; avec 7 d'argent, 64 de plomb; avec 4 d'argent, 56 de plomb; avec 3 d'argent, 40 de plomb; avec 1 d'argent, 30 de plomb; avec $\frac{1}{3}$ d'argent, 20 de plomb; avec $\frac{1}{15}$ d'argent, 17 de plomb. — On conçoit que le plomb dont on se sert pour cette opération, doit être entièrement exempt d'argent (plomb *gueux*); s'il en contient, il faut en déterminer la proportion avec beaucoup de soin, afin de pouvoir la réduire. Pour déterminer d'avance et approximativement le titre de l'argent, on se sert d'aiguilles à essayer et de la pierre de touche. Ces aiguilles consistent en alliages d'argent et de cuivre, dans diverses proportions bien connues. La pierre de touche est, comme je l'ai déjà dit à l'article *Or*, une espèce de trapp noir, que l'on a parfaitement poli; l'acide nitrique enlève les traces que les corps métalliques y laissent. On passe sur cette pierre l'argent que l'on veut essayer, de manière qu'il reste une petite trace métallique sur la pierre; à côté de cette trace, on en fait d'autres avec les aiguilles, dont le titre paraît se rapprocher le plus de celui de l'argent essayé, et on conclut le titre de ce dernier du titre de l'aiguille, qui, par la couleur de sa trace, comparée à la trace de l'argent, se rapproche le plus de celui-ci. L'argent est ensuite réduit en une feuille mince, par le martelage, avec un marteau poli sur une enclume polie, et l'on coupe cette feuille en petits morceaux carrés. On les pèse exactement, et on les enveloppe

dans un peu de plomb mince, aplati au marteau, dont le poids est connu, afin qu'on puisse le déduire de celui du plomb, avec lequel l'argent doit être coupellé (1).

On procède à l'opération dans des fourneaux particuliers, dans lesquels est placé un moufle qui ressemble, pour la forme, à un four à cuire (2). On fait du feu tout autour de ce moufle, dans lequel on place les coupelles. Aussitôt que la moitié du fond du moufle est au rouge blanc, il est assez chaud pour la coupellation. On y place la coupelle vide, et on la pousse de plus en plus vers le fond du moufle, jusqu'à ce qu'elle commence à rougir. On y pose alors le plomb pesé, et, pour qu'il s'oxyde rapidement, on met un charbon ardent à l'ouverture du moufle. Quand la surface du plomb est entrée en mouvement, on y place l'argent enveloppé dans du plomb, et on le met de préférence sur le bord intérieur de la coupelle, en ayant soin d'éviter que la surface lisse de celle-ci ne soit endommagée par le frottement. On diminue alors la chaleur, en remettant plus de charbon à l'ouverture du moufle, afin que le mouvement du plomb soit uniforme sur tous les points; à ce moment, une légère fumée s'élève du plomb vers la voûte du moufle. On maintient le plomb dans un mouvement uniforme, qui ne doit pas être plus fort que celui dont nous venons de parler; mais, d'un autre côté, il faut prendre garde que la température ne s'abaisse pas assez pour que le plomb vitrifié cesse de couler. La masse métallique devient de moins en moins fusible, à mesure que la quantité de plomb brûlé augmente. Quand le bouton commence à s'arrondir, et que sa surface présente les couleurs de l'arc-en-ciel, on met un charbon à l'ouverture du moufle, jusqu'à ce que l'argent ait produit l'éclair, c'est-à-dire jusqu'à ce que, tout

(1) Au lieu de ces aiguilles à essayer, *OErsted* emploie des plaques de mêmes alliages; il cherche à établir, entre ces plaques et l'argent que l'on veut essayer, un courant électrique, qu'il fait passer à travers un multiplicateur électromagnétique très-sensible, en observant si l'aiguille dévie vers l'est ou vers l'ouest. On découvre de cette manière si l'argent soumis à l'essai est plus ou moins pur que la plaque. On choisit alors une autre plaque, qui se rapproche davantage de l'argent d'essai; on observe quelle action elle produit, et on parvient ainsi en peu d'instants à trouver celle qui se rapproche le plus de l'argent qu'on essaye. On peut même, en se servant successivement d'acides, d'alcalis caustiques ou de sels, comme conducteurs liquides, découvrir si l'argent est allié avec d'autres métaux encore que le cuivre.

(2) Voyez cet article dans la dernière partie.

l'argent étant brûlé, la surface de l'argent reste miroitante. Après la fulguration, on tient encore l'argent quelques minutes dans le moufle, afin que tout le plomb vitrifié soit absorbé par la coupelle; puis on le refroidit peu à peu, en avançant la coupelle graduellement vers l'ouverture du moufle. Aussitôt que l'argent est solidifié, on le détache, tout chaud qu'il est encore, du verre de plomb qui se trouve au fond de la coupelle. Plus le bouton est gros, plus il faut de précaution pour le refroidir, afin qu'il ne roche pas, ce qui pourrait causer la perte d'une petite quantité d'argent. On brosse le bouton refroidi pour le débarrasser de l'oxyde plombique adhérent, et on le pèse. La perte qu'il a éprouvée pendant la coupellation indique combien l'argent contenait de cuivre ou d'autres métaux combustibles. Les orfèvres exécutent ce procédé en grand, pour purifier de l'argent qui contient beaucoup de cuivre, et ils se servent alors d'un test semblable à celui dont on fait usage dans les usines, quand on refond l'argent pour la dernière fois.

Dans ces derniers temps, on a trouvé que la méthode d'essayer les matières d'or et d'argent, que je viens d'exposer, n'offre pas assez de garantie pour les transactions commerciales. En effet, les résultats des essais opérés sur le même alliage peuvent varier, dans cette méthode, en raison de circonstances très-insignifiantes, qu'on ne peut ni éviter ni soumettre au calcul; la différence est peut-être d'un demi pour cent, malgré l'exactitude de l'essayeur, et elle s'élève jusqu'à $\frac{2}{300}$, et même jusqu'à $\frac{9}{1000}$, pour peu que l'essai se fasse avec négligence. Cette incertitude a lieu surtout pour l'argent qui contient 50 à 90 pour cent de fin. Lorsque l'argent est plus pur, ou lorsqu'il contient une plus grande quantité d'alliage, la coupellation donne des résultats assez exacts. Mais c'est précisément l'argent du titre précité qu'on soumet le plus souvent au contrôle. Voilà pourquoi *Gay-Lussac* a introduit une méthode d'essai par la voie humide, qui est déjà généralement employée en France, et qui ne tardera probablement pas à l'être dans d'autres pays. Cette méthode consiste à dissoudre un poids déterminé de l'alliage dans l'acide nitrique pur, et à déterminer la quantité d'une dissolution titrée de sel marin qu'il faut pour précipiter complètement l'argent. L'argent se précipite à l'état de chlorure insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. La proportion d'argent n'est pas déterminée d'après le poids du chlorure argen-

tique, mais d'après le poids ou plutôt d'après le volume de la dissolution saline employée. On reconnaît que l'argent a été précipité intégralement, à ce que l'addition d'une ou de quelques gouttes de dissolution saline à la liqueur précipitée, n'occasionne plus de précipitation. Un précipité dont le contenu en argent est tout au plus d'un milligramme suffit déjà pour produire un trouble laiteux très-distinct dans une liqueur qui pèse 100 grammes; et si celle-ci s'est entièrement clarifiée, on peut encore observer très-bien le trouble dû à un quart de milligramme. On agite fortement la liqueur précipitée pendant une minute ou deux tout au plus; après quoi elle se clarifie en peu d'instant à un point tel, qu'on peut y rendre sensible un précipité d'un demi-milligramme d'argent. La présence du cuivre, du plomb ou d'autres métaux, ne change en aucune façon la quantité de sel marin nécessaire pour précipiter un poids donné d'argent. Si l'on opère sur un gramme d'alliage, la dissolution saline doit être telle, que, pour précipiter un gramme d'argent, il en faille précisément 100 grammes ou 100 centimètres cubes, si on détermine la dissolution saline employée d'après son volume, ce qui est toujours plus commode. Cette quantité de dissolution se mesure dans un tube de verre divisé en 1000 parties égales, de manière que chaque division du tube corresponde à la millième partie de la dissolution saline. On est ainsi dispensé de calculer le contenu en argent, puisque le nombre de millièmes de la dissolution qu'il faut pour opérer la précipitation indique un nombre égal de millièmes d'argent pur dans l'alliage d'essai. Afin qu'on ne soit pas obligé de purifier le sel marin avant de s'en servir pour ces essais, ce qui occasionnerait des frais assez considérables lorsque le contrôle de l'argent se fait sans interruption, *Gay-Lussac* dissout le sel marin ordinaire du commerce dans une quantité d'eau qui n'a pas besoin d'être déterminée exactement, et il détermine avec le plus grand soin la quantité de cette dissolution requise pour précipiter 1 gramme d'argent pur. Connaissant cette quantité en poids ou en volume, on étend la dissolution avec assez d'eau pour que 100 grammes ou 100 centimètres cubes du mélange, suivant qu'on opère d'après le poids ou d'après le volume, précipitent exactement un gramme d'argent pur. Supposons qu'il ait fallu 28 grammes ou centimètres cubes pour la précipitation, on mêlera la dissolution avec $\frac{72}{28}$ de son poids ou de son volume d'eau distillée.

Cette nouvelle dissolution s'appelle *liqueur normale*. On l'étend de 9 fois son poids ou son volume d'eau, et on lui donne alors le nom de *liqueur décime*. Le titre de l'alliage à explorer étant ordinairement connu d'une manière approximative avant l'essai, on précipite d'abord la majeure partie de l'argent par la liqueur normale, et on achève la précipitation à l'aide de la liqueur décime, dont quelques gouttes versées de trop dans la liqueur n'ont pas d'influence essentielle sur le résultat. On ajoute ensuite les millièmes qu'on a employés des deux liqueurs, en observant que 10 millièmes de la liqueur décime en font un de la liqueur normale. Lorsqu'on évalue la quantité des liqueurs en volume, la température exerce sur les résultats une influence qu'on ne doit pas négliger, mais dont il est facile de tenir compte en déterminant, une fois pour toutes, la dilatation des deux liqueurs pour chaque variation de température. A cet effet, *Gay-Lussac* a calculé et publié des tables qui indiquent les changements de volume au-dessus et au-dessous de la température de $+ 15$ degrés, prise pour température normale. Le même chimiste a également imaginé des vaisseaux particuliers et très-comodes pour mesurer les volumes qu'on doit prendre dans ces essais. Cette méthode permet d'atteindre à une plus grande exactitude que la coupellation. On épargne aussi du temps lorsqu'on fait plusieurs essais à la fois. En revanche, les essais par la voie humide ne peuvent être opérés sur des échantillons aussi petits que par la voie sèche, et conviennent par conséquent mieux pour l'analyse de grands lingots et des monnaies d'argent. Du reste, l'exactitude des résultats fournis par cette méthode dépend non-seulement de la dextérité et de l'habitude de l'essayeur, mais encore de l'observation rigoureuse du moment où la précipitation est achevée.

Il existe encore plusieurs autres méthodes pour purifier l'argent en séparant le cuivre.

1° *La liquation*. Cette méthode est employée en grand; elle consiste à fondre du cuivre argentifère avec deux parties et demie de plomb, et à couler la masse fondue en gâteaux épais et ronds. On introduit ces gâteaux dans un fourneau particulier, où la chaleur est suffisante pour fondre l'alliage d'argent et de plomb, mais non pour fondre le cuivre. Le plomb et l'argent s'écoulent alors, et le cuivre, contenant un peu de plomb, reste sans être fondu. On purifie ensuite l'argent par la coupellation.

2° On dissout l'argent cuprifère dans l'acide nitrique ; et on précipite la dissolution à l'aide du cuivre. Cette méthode est très-généralement pratiquée en grand ; mais alors on substitue l'acide sulfurique pour dissoudre l'argent. Cette dissolution se fait ordinairement dans de grands vaisseaux de platine. Le cuivre, précipité de la dissolution du sulfate argentique cuprifère au moyen de lames de cuivre, se présente sous forme d'une poudre métallique grise, qu'on lave bien, et que l'on fond dans un creuset, après l'avoir triturée avec un mélange de nitre et de borax. Le nitre brûle le cuivre, qui a été entraîné par l'argent pendant la précipitation, et le régule reste pur. Cette méthode a deux avantages : d'abord, la dissolution de sulfate cuivrique, évaporée jusqu'au point de cristalliser, donne, comme produit secondaire, une quantité de vitriol de cuivre (sulfate cuivrique), qui compense une grande partie des frais de l'opération ; ensuite, on gagne encore une légère proportion d'or contenu dans l'argent, et qui est de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{1200}$. Pendant que le cuivre et l'argent se dissolvent, l'or reste.

3° On dissout l'alliage dans l'acide nitrique, et on précipite la dissolution par le sel marin. Ce procédé a déjà été indiqué.

4° On dissout l'alliage dans l'acide nitrique, et on précipite l'oxyde cuivrique par un carbonate alcalin ; mais il est difficile d'arriver exactement au point où la dissolution ne renferme plus de cuivre, sans que le précipité contienne de l'argent. A la vérité, tous deux se précipitent ensemble ; mais quand ils ont été pendant quelque temps en digestion dans la liqueur, le carbonate argentique précipite l'oxyde cuivrique dissous.

Pour rendre la surface de la monnaie ou des ustensiles d'argent plus blanche qu'elle ne l'est, en raison du cuivre qu'elle contient, on a recours à une opération particulière ; elle consiste à les faire bouillir avec une dissolution de tartre et de sel marin, ou avec de l'acide sulfurique étendu, qui dissout le cuivre, et laisse l'argent pur à la superficie de la pièce. En petit, on obtient le même résultat par le lavage avec l'ammoniaque caustique.

Les usages de l'argent métallique sont connus. Le nitrate argentique est employé en médecine.

8. *Mercur*e (*hydrargyrum*).

Le mercure est connu de toute antiquité. Il ne se rencontre

que parcimonieusement et dans un petit nombre de localités. A l'état natif, il existe en petite quantité, sous forme de globules plus ou moins considérables, dans le grès et le schiste argileux. On le trouve encore plus rarement à l'état de chlorure et de séléniure. Le mercure se rencontre le plus souvent combiné avec le soufre, ou à l'état de cinabre. Les mines de mercure les plus importantes sont celles de Moschel dans la province rhénane de la Bavière, d'Idria en Illyrie, d'Horowitz en Bohême, d'Almaden en Espagne; il y en a d'autres en Chine, ainsi que dans les Indes orientales et occidentales.

Il existe différents procédés pour extraire le mercure du cinabre. Dans la province rhénane de Bavière, cette opération a été perfectionnée plus qu'en aucun autre endroit. On y assortit le minerai à la main, en ayant soin de ne choisir que celui qui contient du mercure. On le réduit en poudre, on mêle celle-ci avec de la chaux vive, et on introduit le mélange dans des cornues de fonte, munies de récipients en verre. Quand il ne passe plus d'eau, on bouche les jointures de l'appareil avec de l'argile, et on augmente le feu de manière à faire distiller le mercure. Cette opération est fondée sur la propriété que possède la chaux, d'enlever le soufre au mercure. — En Espagne, on grille le minerai dans des fourneaux particuliers : le soufre brûle, et le mercure se réduit en vapeurs, qui sont reçues dans des aludels disposés de manière à ce que les vapeurs puissent s'y condenser. Par cette méthode, on économise du combustible, mais on perd beaucoup de mercure.

Sorti des fabriques, le mercure est versé dans le commerce, soit dans des peaux d'agneau ou de veau, soit dans des bouteilles de fer forgé, et fermées par un bouchon à vis.

Le mercure obtenu de cette manière est assez pur. Quand il contient des métaux étrangers, il faut le soumettre à la distillation. Il convient d'y procéder, par petites portions, dans de fortes cornues de verre, dans lesquelles on a mis auparavant une quantité de limaille ou de tournure de fer doux, égale au tiers ou au quart du poids du mercure. On adapte à la cornue un récipient à moitié plein d'eau, dans lequel le col de la cornue s'avance assez pour arriver jusqu'au-dessus de l'eau; s'il est trop court, on peut l'allonger avec un cornet de papier. Par cet arrangement, on empêche que le mercure chaud ne tombe immédiatement sur le verre, ce

qui pourrait le faire éclater. Cependant il n'est pas possible d'obtenir par ce moyen du mercure parfaitement pur, soit parce que, pendant l'ébullition, le métal lance souvent des gouttes de liquide qui tombent dans le récipient, soit parce que certains alliages, par exemple, ceux de bismuth et de zinc, distillent en partie avec le mercure. Pour obtenir le mercure à l'état de pureté parfaite, il faut distiller du cinabre pur, avec un poids égal au sien de chaux ou de limaille de fer; ou bien mêler le cinabre avec six fois son poids de minium, et distiller le mélange, cas dans lequel il reste du sulfure de plomb et du sulfate plombique dans la cornue. Alors le mercure se volatilise au moment de sa mise en liberté, et il n'en passe point par soubresauts.

On peut aussi purifier le mercure en le faisant digérer avec une petite quantité d'acide nitrique, ou avec une dissolution de chlorure mercurique, ce qui le débarrasse des métaux étrangers plus oxydables que lui. Le mercure distillé est ordinairement souillé de bismuth. Ce dernier est, suivant *Sérullas*, très-facile à déceler, lorsqu'on y introduit une goutte d'amalgame de potassium et qu'on y verse de l'eau; il se forme alors, à la surface du mercure, une poudre noire, qu'on remarque quand le mercure ne contient que $\frac{1}{1200}$ de bismuth.

La meilleure méthode de se procurer le mercure exempt de métaux étrangers consiste à chauffer l'oxyde mercurique, jusqu'à décomposition, dans un vase distillatoire. Nous avons vu dans le tome I^{er}, pag. 124, qu'à une certaine température l'oxyde mercurique se décompose en gaz oxygène et en mercure métallique: l'un et l'autre se dégagent, mais le mercure seul se condense. Les métaux étrangers restent alors non réduits dans la cornue. Mais le mercure possède, comme l'argent, la propriété d'absorber, à l'état liquide, le gaz oxygène. En se condensant dans une atmosphère de gaz oxygène, il en enlève donc une petite quantité. Ce gaz ne s'y trouve d'abord qu'à l'état absorbé; mais il ne tarde pas à se combiner avec le métal, qui, par suite de cette combinaison, coule en faisant queue, se recouvre bientôt d'une pellicule jaunâtre, et laisse déposer une poudre jaune. Lorsqu'on traite ensuite le mercure par l'acide chlorhydrique, l'oxyde ainsi formé se dissout, et le métal s'obtient pur par le lavage et la dessiccation. On peut aussi en éliminer l'oxygène, en maintenant le mercure distillé pendant quelques instants dans un courant de

gaz hydrogène sec : il se produit de l'eau, par suite d'une action catalytique du mercure chaud.

Le mercure est liquide à la température ordinaire de l'air; sa surface est polie, et ressemble à l'argent; il coule en globules ronds, qui, lorsque le mercure contient un métal étranger, s'allongent en pointe et font queue. Il est solidifié par un froid de 40 degrés; dans cet état, il est malléable, mou, et donne un son sourd, semblable à celui du plomb. En se congelant, il cristallise en octaèdres réguliers. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,03332; d'après *Dulong et Petit*, = 0,0318. Le poids spécifique du mercure liquide est, suivant *Cavendish et Brisson*, de 13,568; ou, d'après *Biddle*, de 13,613. *Kupffer* indique qu'à + 4 degrés la densité du mercure est égale à 13,5886; à + 17 degrés, elle est de 13,5569; et à 26 degrés, de 13,535. Le poids spécifique du mercure congelé est, suivant *Schulze*, de 14,391. Le mercure est bon conducteur du calorique; mais il a très-peu de capacité pour la chaleur. Le calorique le dilate uniformément à toutes les températures, jusque près du point de l'ébullition, et ce point correspond, d'après *Heinrich*, à + 356 $\frac{1}{4}$ degrés; d'après *Dulong et Petit*, à + 360 degrés. Suivant *Dumas*, la densité de la vapeur du mercure est de 6,976. Malgré l'élévation de son point d'ébullition, le mercure répand des vapeurs à des températures beaucoup plus basses. *Faraday* a montré que, quand on introduit une goutte de mercure dans un flacon dont la température est de + 20 à 25 degrés, et qu'on fixe une feuille d'or au bouchon, cette feuille est convertie en amalgame au bout de quelques jours; mais, à 0 degré, cela n'arrive que quand la feuille d'or est suspendue très-près du mercure. *Stromeyer* a fait voir que, depuis + 60 à + 80 degrés, le mercure se volatilise en quantité considérable avec des vapeurs d'eau. En conséquence, si l'on fait bouillir de l'eau sur le mercure dans un vase distillatoire, on trouve des globules de mercure dans l'eau qui a passé à la distillation. De l'eau qui a été bouillie avec du mercure contient, après le refroidissement, quelques traces de mercure. On avait constaté, en médecine, que cette eau, employée comme remède interne, possède la propriété de tuer les vers intestinaux. C'est ce qui engagea *Wiggers* à faire des recherches à ce sujet. Il reconnut ainsi que l'eau bouillie avec du mercure, puis filtrée, laisse, étant traitée par l'acide nitrique et évaporée à siccité dans un bain d'eau, des traces manifestes de

nitrate de mercure. Cependant la quantité en était si petite, que *Wiggers* inclina à penser qu'elle pouvait provenir du gaz de mercure qui y aurait été retenu.

D'après *Böttger*, le mercure, agité avec de l'acide acétique concentré, peut être réduit en une poudre très-fine, sans se réunir en globules par le repos.

L'atome de mercure pèse 1265,823; il est représenté par Hg. L'atome double Hg pèse 2531,645. La densité du mercure gazeux, calculé d'après le poids atomique, doit être = 13,99. Le résultat, trouvé par l'expérience directe, se rapproche beaucoup de la moitié de ce nombre. Mais il en est du mercure comme du soufre et du phosphore : il entre dans les composés gazeux avec la densité qu'il doit avoir d'après le calcul. Le chlorure mercurieux, formé de 1 atome ou volume de mercure et de chlore (unis dans les rapports ordinaires, sans condensation), a, d'après *Dumas*, 8,35, et, d'après *Mitscherlich*, 8,26, poids spécifique. En calculant celui-ci d'après 1 volume de mercure = 13,99 et 1 volume de gaz chlore, unis sans condensation, on obtient 8,21.

Oxydes de mercure. Le mercure a peu d'affinité pour l'oxygène. Il se conserve sans altération à l'air et dans l'eau; l'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque pas; mais il est dissous par l'acide nitrique, avec dégagement de gaz oxyde nitrique. A une température élevée, qui cependant ne doit pas excéder le point d'ébullition du mercure, celui-ci s'oxyde lentement; mais, à une température plus haute encore, l'oxyde se réduit. Quand on décharge une forte pile électrique à travers un très-petit globule de mercure, celui-ci est lancé de tous côtés, s'oxyde, et forme des étincelles rouges. Nous ne lui connaissons que deux oxydes, qui sont tous deux des bases salifiables.

1° *Oxyde mercurieux.* D'après *Donovan*, on l'obtient au moyen du chlorure de mercure préparé par la voie humide. A cet effet, on lave bien celui-ci, et on le fait digérer à l'abri de la lumière solaire et à une température de tout au plus + 30°, avec une solution concentrée d'hydrate potassique, ajoutée en excès. Si la lumière directe du soleil y a accès, la décomposition s'effectue facilement : il se forme de l'oxyde mercurique et du mercure métallique. On reconnaît que le chlorure est décomposé, lorsqu'un échantillon d'oxyde mercurieux, bien lavé, se dissout dans l'acide acétique, sans laisser de chlorure. Si, traité par l'acide chlorhy-

drique en excès, il cède à celui-ci une portion de chlorure, de manière que la liqueur acide décantée donne un précipité blanc par sa saturation avec l'ammoniaque catistiqué, c'est un indice que l'oxyde mercureux s'est partagé en métal et en oxyde mercurique; enfin; que l'opération a échoué. L'acide chlorhydrique change l'oxyde mercureux en chlorure mercureux, sans qu'il se dissolve rien. On peut encore préparer l'oxyde mercureux au moyen du chlorure mercureux sublimé; mais alors celui-ci doit être extrêmement divisé par la suspension.

Duflos le prépare, à l'aide du nitrate mercureux, par deux méthodes différentes :

a. On mêle 1 partie de lessive potassique concentrée avec 16 parties d'alcool de 0,90, poids spécifique, et on décante $\frac{1}{12}$ de cette liqueur limpide. Dans les $\frac{11}{12}$ restants on verse goutte à goutte, et en agitant continuellement, une solution récemment préparée de nitrate mercureux, jusqu'à ce que la liqueur soit saturée, et commence à rougir le papier de tournesol; on y ajoute ensuite le $\frac{1}{12}$ qui avait été précédemment décanté, et on agite bien le mélange. L'oxyde mercureux qui se sépare est porté sur un filtre, et, après que le liquide alcoolique s'est écoulé, on le lave bien à l'eau tiède, et on le dessèche à une douce chaleur.

b. On mêle 1 partie d'ammoniaque caustique, concentrée avec 12 d'alcool de 0,833, poids spécifique, et on y verse de même, goutte à goutte, en agitant continuellement, du nitrate mercureux, jusqu'à ce que la liqueur commence à présenter une réaction acide; l'oxyde mercureux qui se sépare est jeté sur un filtre, bien lavé à l'eau, et desséché à une douce chaleur. L'oxyde mercureux, préparé au moyen de la potasse, est noir avec une teinte verdâtre; celui qui a été obtenu par l'ammoniaque est d'un noir pur. L'un et l'autre sont purs, suivant *Duflos*. Il faut conserver l'oxyde mercureux dans un vase opaque.

L'oxyde mercureux est une poudre noire, dont le poids spécifique est de 10,69, selon *Herapath*, et qui se transforme en oxyde mercurique et en mercure, quand on l'expose à la lumière du jour ou à $+100^{\circ}$; il résulte de là qu'en le préparant il ne faut pas employer la chaleur. Quand on chauffe doucement l'oxyde mercureux sec, il se volatilise du mercure, et il reste de l'oxyde mercurique jaune. Les anciens Traités de chimie assurent qu'on peut transformer le mercure en oxyde mercureux par l'agitation, et que

Boerhaave l'a obtenu en fixant à la roue d'un moulin un flacon rempli au quart de ce métal. Plusieurs autres chimistes ayant obtenu cet oxyde par le même moyen, je ne nierai pas l'exactitude du fait; mais il n'en est pas moins vrai qu'avec du mercure parfaitement pur l'expérience ne réussit qu'autant qu'une substance étrangère quelconque s'interpose entre les molécules du mercure agité, et les empêche de se réunir. La poudre que l'on obtient alors n'est pas de l'oxyde mercurieux, mais du métal très-divisé, et on peut se procurer la même poudre en triturant du mercure avec de la graisse, du sable, du verre pulvérisé, de la térébenthine, de la salive, etc. Quelque ressemblance que cette poudre puisse avoir avec l'oxyde mercurieux, elle s'amalgame cependant, à l'instant même, avec le laiton, l'or, l'argent, etc., sur lesquels on la frotte. Si l'on dissout du plomb dans du mercure, et qu'on agite le mélange, la plus grande partie de ce dernier se transforme en peu de temps en une poudre noire, volumineuse : qu'on mette cette poudre dans un mortier, et qu'on la comprime avec le pilon, des milliers de globules en jailliront aussitôt que la pellicule de sousoxyde de plomb, qui les séparait les uns des autres, aura été enlevée par le frottement. Il paraît donc assez certain que toutes les préparations pharmaceutiques que l'on obtient en broyant le mercure avec différents corps visqueux, tels que la graisse, l'eau de gomme, etc., renferment du mercure métallique dans un état de grande division. On n'a point examiné quelle action exercent l'eau, les alcalis, les terres, etc., sur l'oxyde mercurieux.

D'après *Sefström*, l'oxyde mercurieux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Mercure.....	96,20	2
Oxygène.....	3,80	1

Poids atomique, = 2631,64⁵; formule, = Hg²O ou Hg.

2° *Oxyde mercurique*. On l'obtient, soit en soumettant le mercure à une ébullition prolongée, soit en décomposant le nitrate mercurique par une haute température. Par le premier de ces procédés, on est certain de l'avoir pur. Voici comment on procède : On verse du mercure dans un matras à long col, et l'on effile le col du matras en un tube capillaire. On place le matras dans un bain de sable, et on le tient, pendant plusieurs mois, à une température assez élevée pour que le mercure ne cesse de bouillir

doucement. La longueur du col et la petitesse de l'ouverture s'opposent à l'évaporation du métal, tandis que l'orifice capillaire permet à l'air de se renouveler, à mesure que l'oxygène est absorbé par le métal bouillant. Le mercure se transforme peu à peu en une poudre d'un rouge de rubis foncé, et souvent même il se forme des cristaux d'oxyde.

Pour préparer l'oxyde mercurique à l'aide du nitrate, il faut chauffer lentement ce sel dans un creuset, jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit chassé, et que la masse, calcinée presque jusqu'au rouge, ne dégage plus de vapeurs d'oxyde nitrique.

La méthode suivante, pour préparer cet oxyde, a été indiquée comme étant la plus économique. On dissout, à l'aide de l'ébullition, quatre parties de mercure dans la quantité nécessaire d'acide nitrique; on évapore la dissolution à siccité, et on broie le sel avec trois parties et demie de mercure; puis on chauffe le mélange dans une cornue, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur d'oxyde nitrique. Le mercure qu'on a ajouté au nitrate s'oxyde alors aux dépens de l'acide nitrique du sel.

L'oxyde mercurique est fabriqué en grand dans la Hollande, et se présente dans le commerce sous forme d'une poudre rouge, brillante, cristallisée en paillettes, et dont le poids spécifique est de 11,074. L'oxyde préparé dans les pharmacies se trouve souvent à l'état d'une poudre jaune rougeâtre; on attache beaucoup d'importance à ce qu'il soit cristallisé. Pour atteindre ce but, il convient d'introduire le nitrate cristallisé et sec dans un creuset, qui est placé entre des charbons ardents, de manière que le faible courant d'air qui s'établit ne produise qu'un feu peu intense pendant la combustion des charbons. Plus la calcination est lente, meilleur est l'aspect du produit, et il est nécessaire qu'à la surface du creuset la température ne s'élève pas assez pour que l'oxyde se réduise. Il importe en outre, pour que cette opération réussisse bien, que l'acide nitrique dans lequel on a dissous le mercure ait été exempt de chlore, et qu'on procède à la calcination dans un creuset de platine couvert, ce qui permet de saisir mieux la température convenable, et d'en pénétrer la masse. L'aspect rouge et cristallin de l'oxyde n'est cependant pas une preuve de sa pureté: car il peut offrir la plus belle cristallisation, et contenir encore un peu d'acide nitrique. D'un autre côté, la teinte jaune de l'oxyde qu'on obtient, en opérant comme à l'ordinaire,

ne prouve pas qu'il soit impur; car l'oxyde mercurique prend toujours cette couleur par la trituration.

A une température plus élevée, il est noir; mais, pendant le refroidissement, il rougit de plus en plus, et, à une certaine température, il a une couleur rouge extrêmement belle.

On emploie l'oxyde mercurique en médecine, et on préfère pour l'usage interne celui qui a été obtenu par l'ébullition du métal; car les médecins prétendent avoir trouvé une différence entre l'action de celui-ci et l'oxyde préparé avec le nitrate, ce qui peut tenir à une petite quantité d'acide nitrique contenue dans ce dernier oxyde. On peut cependant enlever ce résidu d'acide en pulvérisant bien l'oxyde, et le faisant digérer avec une dissolution étendue de potasse caustique; après quoi on le lave, et on le dessèche. Au reste, il ne contient de l'acide nitrique que lorsqu'il n'a point été préparé avec soin. Quand on mêle une dissolution de chlorure mercurique avec de la lessive de potasse caustique mise en excès, il se précipite une poudre pesante, d'un jaune citron, qui est de l'oxyde mercurique très-divisé. Pour le préparer, il est nécessaire d'employer un excès d'alcali; autrement on obtient un soussel, dont la couleur est d'un brun foncé ou noire. L'oxyde ainsi préparé par la voie humide ne renferme pas d'eau chimiquement combinée. *Pelouze* a montré que cet oxyde a bien plus de tendance à se combiner avec d'autres corps que celui préparé par la voie sèche (*voir* le tome I, page 562), et qu'il est bien plus promptement réduit à une température élevée. *Pelouze* crut même avoir constaté que l'oxyde obtenu par la voie sèche exige une température plus élevée pour se décomposer; mais *Gay-Lussac* fit voir que l'oxyde obtenu par l'une ou par l'autre manière se décompose à la même température, et qu'il n'y a de différence que dans la vitesse avec laquelle cette décomposition s'effectue, ce que *Gay-Lussac* attribue à l'état cristallin et la densité plus grande de l'oxyde préparé par la voie sèche. Il est cependant probable qu'on a ici affaire à des modifications isomériques, analogues à celles qui existent pour le sulfure de mercure noir et le sulfure rouge, ainsi que pour l'iodide de mercure jaune et l'iodide rouge.

Quand on calcine l'oxyde mercurique jusqu'au rouge, il est décomposé, et donne du gaz oxygène et du mercure métallique; ce dernier passe à l'état de gaz, parce que la réduction s'opère à

une température qui excède le point d'ébullition du mercure. D'après cela on pourrait se procurer du mercure pur, en distillant de l'oxyde mercurique dans une cornue de verre : le mercure seul se réduit, tandis que les autres métaux restent à l'état d'oxyde dans la cornue. Mais, obtenu par ce procédé, le mercure paraît retenir, dans l'intérieur de sa masse, une partie de l'oxygène qui s'est dégagé pendant la décomposition. Il se couvre toujours d'une pellicule, et, pour cette raison, il ne peut être employé à la confection des baromètres ni des thermomètres, dans lesquels il devient terne en peu de temps. Cependant il perd cette propriété par l'ébullition, avec un peu d'acide chlorhydrique. De l'oxyde mercurique porphyrisé, que l'on expose sous l'eau à l'influence de la lumière solaire, prend, à sa surface, une couleur noire, et, suivant *Donovan*, il se dégage du gaz oxygène sous forme de bulles très-petites. D'après les expériences du même chimiste, l'oxyde mercurique est légèrement soluble dans l'eau ; de sorte que, quand on fait bouillir cet oxyde avec de l'eau distillée, et qu'on ajoute à la liqueur une seule goutte d'ammoniaque caustique en dissolution étendue, il se produit un léger trouble, provenant d'une combinaison insoluble d'oxyde et d'alcali.

On connaît encore très-peu l'action que les alcalis et les terres exercent sur l'oxyde mercurique. Suivant *Bucholz*, cet oxyde est dissous par l'eau de baryte bouillante. Il n'est point soluble dans l'ammoniaque. Lorsqu'on le met digérer, à l'état de poudre fine, avec de l'ammoniaque, il se convertit en une masse saline blanche, qui dégage de l'ammoniaque, et laisse de l'oxyde rouge, quand on la chauffe. L'ammoniaque n'en dissout rien.

D'après *Sefstroem*, l'oxyde mercurique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Mercure.....	92,68	1
Oxygène.....	7,32	1

Poids atomique, = 1365,823; formule, = HgO ou Hg.

Si l'on calcule la composition des oxydes de mercure d'après le poids spécifique du gaz mercuriel, déterminé par *Dumas*, l'oxyde mercurique se trouve contenir deux volumes, l'oxyde mercurieux quatre volumes de mercure gazeux, sur un volume de gaz oxygène.—Le composé d'oxyde mercurique et d'ammoniaque se compose, suivant *Mitscherlich*, de 3 atomes d'oxyde, 3 équivalents d'ammoniaque et 4 atomes d'eau, = 3 HgNH³ + 4 H.

L'oxyde mercurique qu'on trouve dans les officines est souvent sophistiqué avec du minium ou avec de la brique en poudre. On découvre cette falsification en chauffant l'oxyde au chalumeau, car le plomb ou la brique reste sur le charbon. On s'en aperçoit aussi lorsqu'on broie l'oxyde avec de l'onguent basilicum, pour l'usage externe; au bout de vingt-quatre heures, le mélange devient d'un gris bleuâtre, quand l'oxyde est pur; tandis que, quand il est falsifié, il reste rouge. Ce changement provient de la réduction de l'oxyde. On peut aussi découvrir la présence du minium, en versant de l'acide nitrique sur l'oxyde; car il se forme du suroxyde plombique puce, qui donne à l'oxyde mercurique une teinte plus foncée.

Le nitrure de mercure fut découvert, en 1841, par *Plantamour*. On l'obtient en exposant à un courant lent de gaz ammoniac anhydre, dans une boule soufflée à un tube de verre, l'oxyde mercurique préparé par la voie humide; on continue cette opération jusqu'à ce que celui-ci soit saturé de gaz, ce qui exige au moins douze heures. Puis, pendant qu'on accélère le courant du gaz, on plonge la boule dans un bain d'huile, dont la température se maintient entre $+120^{\circ}$ et 140° . On continue à y faire arriver le courant gazeux, jusqu'à ce qu'il ne se développe plus d'eau. Le nitrure de mercure ne se forme pas, si l'on expose l'oxyde mercurique, sans saturation préalable par l'ammoniaque, immédiatement à l'action du gaz ammoniac à $+120^{\circ}$; on n'obtiendrait que de l'oxyde mercurieux, mêlé de globules fins de mercure réduit. Comme il arrive facilement que tout l'oxyde ne se change pas en nitrure de mercure, ou qu'il se forme une certaine quantité d'oxyde mercurieux qui y reste en mélange, on traite la masse, après le refroidissement, par l'acide nitrique étendu pur et exempt d'acide nitreux: les oxydes se dissolvent, tandis que le nitrure de mercure reste; on le lave ensuite, et on le dessèche.

Le nitrure de mercure est une poudre d'un brun foncé, sans aucun éclat métallique. Il est dur; comprimé lentement sur de l'acier poli, il présente une surface brillante couleur de foie, mais il ne prend pas d'éclat métallique. Chauffé à une température qui dépasse $+100^{\circ}$, il détone avec une grande violence, et avec production d'une flamme bleue rouge, à bords nettement accusés. Si le choc a lieu sur une lame mince de métal, celle-ci est trouée et les bords se recourbent; si la lame est un peu plus forte, il s'y

produit un enfoncement. Le nitrure de mercure détone aussi sous le choc du marteau, et même par la pression d'un corps dur. L'effet est aussi violent que celui du nitrure d'iode. Cependant il s'en faut de beaucoup que la manipulation soit aussi dangereuse qu'avec ce dernier corps. Mis en contact avec l'acide sulfurique concentré, le nitrure de mercure s'échauffe jusqu'à la détonation; l'acide sulfurique étendu le dissout par l'ébullition, en donnant naissance à un mélange de sulfate ammonique et de sulfate mercurique, dont une partie se sépare sous forme d'un sel basique jaune (turpith minéral). L'acide nitrique concentré le dissout à + 40, en formant un sel double à base d'oxyde ammonique et mercurique. La même chose a lieu avec l'acide chlorhydrique. Mêlé avec de l'hydrate potassique en poudre, et chauffé, il se décompose en ses éléments sans détonation. Il se compose de :

	Centèmes.	Atomes.
Mercure.....	95,546	3
Nitrogène.....	4,454	2

Poids atomique, = 3974,505; formule, = Hg^3N . Dans certaines circonstances, le nitrure de mercure peut s'unir au chlorure et au bromure mercurique pour former des composés qui ont été découverts par *Mitscherlich*, et qui seront décrits parmi les sels de mercure. Il y a aussi un composé de *mercure* et d'*amide* = HgNH^2 ; il peut être isolé; il ne s'obtient qu'en combinaison avec les sels de mercure, dont il sera question.

Sulfures de mercure. Le soufre se combine avec le mercure en deux proportions qui correspondent aux deux oxydes.

Le *sulfure mercurieux* s'obtient en versant goutte à goutte une solution de nitrate mercurieux dans une solution de sulfhydrate potassique, ou en versant celle-ci sur du chlorure mercurieux récemment précipité, et encore humide. Pendant cette réaction, il se dégage du sulfide hydrique, et il se dépose du sulfure de mercure, ayant une couleur noire de charbon. On réussit moins en précipitant, par le gaz sulfide hydrique, une solution de nitrate mercurieux; car l'acide nitrique devenu libre réagit sur le sulfide hydrique. Mais on obtient facilement ce sulfure en précipitant, par le gaz sulfide hydrique, une solution d'acétate mercurieux. On le lave ensuite bien à l'eau froide, et on le dessèche sur l'acide sulfurique, sans le concours de la chaleur.

C'est une poudre d'un noir pur, qui, soumise à une douce cha-

leur, se décompose en sulfure mercurique et en de petits globules de mercure; ceux-ci se manifestent surtout quand on broie la poudre dans un mortier, ou qu'on l'examine sous le microscope. Chauffé dans une cornue, le sulfure mercurieux donne d'abord naissance à du mercure qui distille, puis à du sulfure mercurique rouge (cinabre) qui se sublime. C'est une très-forte sulfobase, et qui se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Mercure.....	92,64	2
Soufre.....	7,36	1

Poids atomique, = 2732,81; formule, = HgS ou Hg . L'un des atomes de mercure se sépare par l'application de la chaleur.

Sulfure mercurique. Dans cette proportion, le mercure se combine facilement avec le soufre, soit par la trituration dans un mortier, soit par l'agitation sous l'eau ou par la fusion. Dans le dernier cas, la combinaison est accompagnée d'une production de chaleur assez forte pour que le soufre s'allume, si le vase n'est pas couvert. Le sulfure mercurique offre deux états isomériques très-différents : l'un est d'un noir de charbon, l'autre d'un beau rouge, et constitue la matière colorante vulgairement connue en peinture sous le nom de cinabre.

a. Le sulfure mercurique noir s'obtient le mieux, outre le procédé qui vient d'être indiqué, en faisant arriver du sulfide hydrique dans une solution de chlorure mercurique. Il se forme d'abord un précipité blanc, qui est un composé de chlorure et de sulfure mercurique; mais, par l'addition d'une quantité suffisante de sulfide hydrique, il se décompose complètement en sulfure mercurique. Celui-ci est noir, pulvérulent, et constitue une sulfobase dont les combinaisons avec les sulfides sont en général noires. Il est décomposé à chaud par l'acide nitrique, qui en dissout le métal et laisse le soufre. Le sulfure mercurique, dans cet état isomérique, obtenu en précipitant par le sulfide hydrique les solutions, les sels d'oxyde mercurique, ou les sels haloïdes correspondants, se combine avec une partie du sel non encore décomposé, qui se précipite en même temps. Ces combinaisons seront décrites parmi les sels. Nous verrons plus bas que ce sulfure mercurique peut aussi s'unir aux sulfures alcalins.

b. Le sulfure mercurique rouge (cinabre) se produit en chauffant le composé précédent jusqu'à volatilisation; le gaz qui se

condense est le cinabre. Mais on peut aussi l'obtenir par la voie humide. A cet effet, on fait fondre une partie de soufre, et on y ajoute peu à peu six à sept parties de mercure, avec la précaution de remuer constamment le mélange. Les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur, et la masse s'enflamme; il faut alors la couvrir, pour la préserver du contact de l'air. On obtient ainsi une masse noire, non métallique, que l'on débarrasse du soufre excédant, en la réduisant en poudre fine, et la chauffant dans une capsule de porcelaine, sur un bain de sable, de manière à volatiliser le soufre non combiné avec le mercure. La poudre noire qui reste est introduite dans un petit matras de verre, dont le col est imparfaitement bouché; on pose le matras dans un creuset contenant du sable, et on sublime le sulfure à la chaleur rouge. On obtient ainsi une masse brillante, d'un rouge foncé, à cassure cristalline, qui devient d'un rouge vif par la trituration. C'est surtout dans la Hollande que l'on prépare ce produit en grand. Plus la quantité de cinabre qu'on prépare à la fois est grande, plus la couleur est belle. Il importe, en outre, que le mercure et le soufre dont on se sert soient purs; et il est nécessaire qu'on chasse le soufre non combiné, qui se mêlerait, pendant la sublimation, avec le cinabre, et altérerait sa teinte. J'ai dit que cette combinaison se rencontre dans la nature; on l'y trouve quelquefois d'une beauté extraordinaire en cristaux rouges, transparents, et appartenant au système rhomboédrique. A Almaden, en Espagne, on recueille à part le cinabre cristallisé et pur, pour le vendre aux peintres et aux fabricants de cire à cacheter.

D'après *Kirchhof*, qui le premier découvrit que le sulfure de mercure peut, de la modification noire, passer, par voie humide, à la modification rouge, on l'obtient de la manière suivante: On mêle 300 parties de mercure dans un mortier de porcelaine, avec 68 parties de soufre, humecté avec un peu de potasse caustique, et on broie le mélange jusqu'à ce que le métal soit sulfuré. Ensuite on y ajoute 160 parties d'hydrate potassique dissous dans autant d'eau, et on chauffe la masse, pendant deux heures, à la flamme d'une lampe, en la remuant sans cesse, et renouvelant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Après ce laps de temps, on n'ajoute plus d'eau, et on laisse la masse se concentrer, en continuant toujours de la remuer. Elle rougit peu à peu, prend une consistance gélatineuse, et acquiert rapidement une très-belle cou-

leur rouge. On retire alors le vase du feu; car, en prolongeant l'action de la chaleur, le produit reprendrait une nuance d'un brun sale.

Brunner indique un procédé un peu différent. Suivant lui, on prend, par exemple, 300 grammes de mercure pur, 114 grammes de soufre, 75 grammes d'hydrate potassique et 450 grammes d'eau. On commence par broyer ensemble le mercure et le soufre, ce qui exige beaucoup de temps et de soin; pour les quantités de matériaux indiquées ci-dessus, il faut trois heures de trituration; des quantités plus grandes exigent plus de temps. On obtient ainsi une masse noire, sur laquelle on verse peu à peu la lessive caustique, en continuant toujours à triturer. On chauffe ensuite le mélange dans un vase de terre ou de porcelaine; quand on opère en grand, on peut se servir d'un vase de fonte. On remue le mélange avec un pilon un peu large, d'abord sans interruption, plus tard de temps à autre. On élève la température jusqu'à +45 degrés, et l'on y maintient le mélange, sans dépasser +50 degrés. L'eau qui s'évapore doit être remplacée de temps à autre. Au bout d'environ huit heures, la masse commence à se colorer en rouge brun; à cette époque, il faut avoir le plus grand soin d'éviter que la température excède +45 degrés. Si la masse devient gélatineuse, on y ajoute plus d'eau, afin que le sulfure reste toujours pulvérulent. Sa couleur rougit alors de plus en plus, et augmente d'intensité avec une rapidité surprenante. Quand elle a atteint le plus haut degré, on peut retirer la masse du feu; cependant il convient de la faire digérer encore quelques heures à une douce chaleur. On voit, d'après cela, que l'opération exige en tout 10 à 12 heures, et davantage lorsqu'elle se fait plus en grand. On lave le cinabre par suspension et décantation, pour le séparer soigneusement du mercure métallique. On obtient ainsi environ 330 grammes de cinabre, d'un rouge très-vif. La liqueur qu'on a décantée du cinabre, retient du mercure en dissolution. Évaporée dans une cornue, elle donne d'abord des cristaux d'hyposulfite potassique; en la décantant et la concentrant de nouveau, elle se prend en un amas de petits cristaux incolores, aciculaires, composés, d'après *Brunner*, de sulfures potassique et mercurique, en proportion telle que la quantité de soufre est la même dans les deux sulfures. Ce sulfosel renferme une quantité d'eau de cristallisation contenant cinq fois plus d'oxygène qu'il n'en faudrait pour transformer le potassium en

potasse. En d'autres termes, il est composé de 54,28 parties de cinabre, 25,33 de sulfure potassique, et 20,39 d'eau. Sa composition peut se représenter par $\text{K}\overset{\cdot}{\text{H}}\text{g} + 5\text{H}$; Hg désigne 1 atome de sulfure mercurique, qui doit s'y trouver à l'état isomérique noir, car le sel est décomposé par l'eau, avec séparation de sulfure mercurique noir.

D'après *Liebig*, on peut transformer, d'une manière beaucoup plus rapide, la modification noire du sulfure de mercure dans la modification rouge, en arrosant le précipité blanc (composé de chlorure mercurique et d'amide mercurique) récemment préparé avec du sulfure ammonique (1), et l'y laissant digérer. Il se forme sur-le-champ du sulfure de mercure noir, qui dans peu de minutes se convertit en cinabre d'un rouge vif, qu'on peut encore faire digérer à une douce chaleur avec une lessive concentrée d'hydrate potassique, afin d'augmenter la richesse de sa couleur.

On a pensé que le cinabre, en passant au rouge, perdrait une petite quantité d'hydrogène; et *Paysse* prétend que le cinabre qui n'est pas tout à fait rouge le devient, quand, après l'avoir réduit en poudre fine, on verse de l'eau dessus, et qu'on le laisse, pendant quatre semaines, dans un endroit humide, en ayant soin de le remuer souvent. De son côté, *Berthollet* a trouvé que le précipité noir obtenu par le gaz sulfure hydrique prend, après quelque temps, une teinte rouge quand on le laisse en contact avec la liqueur.

Le cinabre est décomposé par la calcination à l'air libre, et donne du mercure métallique et du gaz acide sulfureux. Calciné avec les alcalis caustiques fixes, avec les terres alcalines, et avec la plupart des métaux ou des oxydes métalliques, il est décomposé, et, dans tous ces cas, il distille du mercure. Il n'est attaqué ni par les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, ni par les dissolutions des alcalis caustiques; mais l'eau régale le dissout, et il s'unit au chlore avec dégagement de lumière, et formation de chlorure mercurique et de chlorure de soufre. — Le sulfure mercurique rouge est aussi une sulfobase; on l'obtient à l'état de sulfosel en chauffant l'un des sulfosels de la modification précédente, jusqu'à ce que la modification rouge de la base se soit formée.

(1) On le prépare en dissolvant des fleurs de soufre, jusqu'à saturation, dans du sulfhydrate ammonique concentré.

On l'obtient le plus aisément avec les sulfides volatiles, en soumettant le sulfosel à la sublimation.

D'après *Sefstroem*, le cinabre se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Mercure.....	86,29	1
Soufre.....	13,71	1

Poids atomique, = 1466,988; formule, = HgS ou Hg.

Le cinabre est une des principales couleurs de la peinture; celui qui nous vient de la Chine se distingue par la beauté et l'intensité de sa nuance. Sa couleur est d'autant plus belle, qu'il est plus divisé. On prétend que le plus haut degré de coloration s'obtient par un mélange intime de cinabre avec une petite quantité de sulfure d'antimoine. Le cinabre est quelquefois falsifié avec du minium; mais cette fraude est facile à découvrir, soit au chalumeau, soit à l'aide de l'acide nitrique. En médecine, on l'emploie en fumigations, dans les maladies syphilitiques.

Phosphure de mercure. Le mercure se combine avec le phosphore; mais la combinaison ne peut pas être opérée directement. *Pelletier* a obtenu ce composé en faisant digérer deux parties d'oxyde mercurique avec une partie et demie de phosphore et de l'eau, et remuant souvent le mélange. Il se forme du phosphate mercurique et du phosphure de mercure. Ce dernier se présente sous forme de masse noire, tenace, qui peut être coupée au couteau, et qui entre en fusion à une très-douce chaleur. A l'air libre, le phosphore s'oxyde; et quand on soumet le phosphure à la distillation, il passe d'abord du phosphore, puis du mercure.

Quand on décompose le chlorure mercurieux par des vapeurs de phosphore, on obtient du chlorure phosphoreux, du mercure métallique; plus, un composé rouge foncé, qui supporte sans altération la température à laquelle le mercure se volatilise, et qui paraît être du phosphure de mercure saturé. On peut le conserver sans qu'il s'altère. D'après l'indication de *H. Rose*, lorsqu'on chauffe doucement le chlorure mercurique dans un courant de gaz phosphure hydrique, il se forme de l'acide chlorhydrique et un sublimé rouge jaune, qui est du phosphure de mercure. Ce phosphure ne peut être sublimé de nouveau. Lorsqu'on le soumet à ce traitement, il se décompose en phosphore qui distille et en mercure qui reste.

Amalgames. Les combinaisons du mercure avec les autres mé-

taux sont remarquables sous plus d'un rapport. On leur donne le nom d'*amalgames*; et comme elles peuvent être obtenues sous forme liquide, à la température ordinaire de l'air, il résulte de cet état d'agrégation un moyen d'apprendre dans quel état se trouvent les combinaisons des autres métaux entre eux. En examinant de plus près la dissolution d'un métal dans le mercure, nous trouvons qu'une combinaison définie du mercure avec le métal ajouté, est dissoute dans le reste du mercure; elle s'y dépose souvent sous forme cristalline, et on peut l'en séparer presque en entier par des moyens mécaniques. Ainsi; quand on prend une combinaison d'un métal avec autant de mercure qu'il en faut pour que l'amalgame soit liquide, qu'on la verse sur une peau de chamois, que l'on noue celui-ci autour du mercure, et qu'on presse fortement le mélange, le mercure passé à travers les pores de la peau, et laisse la combinaison, qui ne retient plus alors qu'une portion de mercure libre, simplement mêlé avec elle. A la vérité, le mercure, qui a passé à travers la peau, n'est pas parfaitement pur, mais il contient très-peu du métal étranger. La même chose arrive toutes les fois qu'on fait fondre, à de hautes températures, des métaux les uns avec les autres ou avec des sulfures métalliques: souvent l'union peut avoir lieu dans toutes sortes de proportions; mais quand il est possible de traiter le composé de même que l'amalgame, ou d'une manière analogue, on parvient à séparer la véritable combinaison, du métal libre qui lui servait de dissolvant. La liquation en fournit la preuve. Dans cette opération, on débarrasse un métal de la plus grande partie des substances étrangères mêlées avec lui, en le tenant, pendant longtemps, à une température voisine de celle à laquelle il se solidifie, et le décantant ensuite: on trouve alors au fond du vase une combinaison cristallisée des métaux qu'il tenait en dissolution. — Nous pouvons donc poser en fait que les métaux ne se combinent entr'eux qu'en proportions définies, mais que ces combinaisons se dissolvent dans les métaux fondus, à peu près comme les sels dans l'eau.

Le mercure peut se combiner directement avec les autres métaux; on favorise la combinaison par la chaleur, et en nettoyant la surface métallique par quelques gouttes de nitrate mercureux; à défaut d'union directe du métal avec le mercure, on se sert d'un amalgame de potassium, de sodium ou

de zinc, et on le traite par une dissolution neutre du métal que l'on veut amalgamer. L'amalgame employé ne doit pas renfermer une trop grande quantité du métal précipitant, car autrement le métal précipité resterait séparé dans le liquide sans s'unir au mercure. Après que le métal précipitant a été complètement dissous par l'acide du métal précipité, l'amalgame est bien lavé à l'eau, et l'excès de mercure est chassé par la distillation dans une cornue, par laquelle on fait passer un courant de gaz hydrogène, parce que le métal amalgamé s'oxyde facilement. Pendant cette distillation, la chaleur ne doit pas dépasser de beaucoup le point d'ébullition du mercure, car autrement l'amalgame pourrait perdre un peu de mercure chimiquement combiné. Certains métaux retiennent le mercure à la chaleur rouge; d'autres exigent, pour son expulsion complète, une chaleur rouge forte et continue. Plusieurs amalgames présentent des cristaux réguliers. Aucun métal, uni au mercure, n'est malléable; beaucoup de métaux deviennent cassants par l'absorption de très-petites quantités de mercure. Les amalgames sont en général fusibles, et restent, après le refroidissement, si mous qu'on peut les pétrir; mais, au bout de quelques jours, ils durcissent, par suite d'une cristallisation grenue qui s'y établit.

Le mercure s'unit aisément aux radicaux des alcalis et des terres alcalines. A volume égal, le mercure s'unit au *potassium* avec dégagement de chaleur; l'amalgame est solide, dur, cassant, et non malléable; à l'air, il se décompose lentement. Quand il contient une plus grande proportion de mercure, il donne des cristaux d'une combinaison en proportions définies (voyez *Potassium*, page 80).

Le *sodium* et le mercure se combinent avec une telle violence, que la masse devient rouge: l'amalgame se solidifie après le refroidissement (voyez page 88). Quand on décompose la soude caustique par la pile électrique, en se servant de mercure comme conducteur négatif, on voit se former dans le mercure une végétation métallique, qui est un amalgame cristallisé. Des globules de potassium ou de sodium, qu'on projette à la surface d'une grande quantité de mercure, présentent un mouvement gyrotatoire absolument analogue à celui du mercure sur l'eau. Le métal alcalin s'oxyde aux dépens du gaz aqueux contenu dans l'air: il se forme de l'hydrate potassique ou sodique, qui recouvre la surface du

mercure sous forme d'une mince pellicule ; mais celle-ci est repoussée par le métal alcalin, de manière que la surface du mercure conserve son brillant jusqu'à une certaine distance, et on voit comment l'hydrate est emporté dans tous les sens par un mouvement violent. Comme la petite parcelle métallique est également mobile, elle entre aussi en mouvement, en décrivant des lignes courbes ; mais si elle s'attache à la paroi du vase, la pellicule d'hydrate est emportée à une distance encore plus grande. La forme de la parcelle du métal alcalin a une grande influence sur la nature du mouvement. Un globule bien arrondi reste en repos, et lance l'hydrate également de tous côtés. Si le morceau est, au contraire, anguleux, ou enduit sur un côté d'une couche de pétrole de manière à empêcher la formation de l'hydrate, il est saisi d'un violent mouvement de rotation. Ces mouvements durent jusqu'à ce que tout le métal alcalin soit oxydé. Ils ont lieu, suivant *Mulder*, dans tous les gaz humides ; mais ils ne se manifestent dans aucun gaz parfaitement desséché, pas même dans le gaz oxygène. La cause de ces mouvements est la répulsion qui existe entre le métal alcalin et son hydrate, qui deviennent l'un et l'autre électropositifs au contact avec le mercure ; peut-être aussi que le dégagement gazeux contribue-t-il à la production du mouvement rotatoire, lorsque le métal s'oxyde plus fortement d'un côté que de l'autre ; car le mouvement du camphre sur l'eau, ainsi que celui qui se produit par le contact d'une goutte d'eau et d'une goutte d'éther sur un verre de montre, ont pour cause, l'un l'évaporation du camphre, l'autre celle de l'éther.

J'ai parlé en son lieu de la combinaison du mercure avec l'*ammonium*, le *calcium*, etc.

Le *sélénium* s'unit au mercure en plusieurs proportions. L'amalgame au minimum de sélénium se présente sous forme d'une masse solide, d'un blanc d'étain ; quand on le chauffe, il se sublime en feuilles brillantes, sans entrer en fusion. Si l'on ajoute plus de sélénium, l'excès de ce métal se volatilise d'abord, puis il se sublime une masse grise cristalline, qui paraît être du séléniure de mercure au maximum, et enfin du séléniure de mercure au minimum. Le séléniure de mercure est dissous à froid par l'eau régale, et converti en sélénite mercurique. L'acide nitrique le dissout difficilement, et seulement à l'aide de la chaleur, en le transformant en sélénite mercurieux.

Le mercure se combine facilement avec le *tellure*; l'amalgame est d'un blanc d'étain.

D'après *Bergman*, il se forme un amalgame d'*arsenic*, qui est gris, quand on met digérer, dans un vase fermé, une partie d'arsenic avec cinq parties de mercure, et qu'on remue souvent le mélange.

Le mercure se combine très-lentement avec l'*antimoine*; l'amalgame est grenu, et d'un blanc d'étain.

La combinaison de l'*argent* avec le mercure a beaucoup de tendance à cristalliser. On la rencontre dans le règne minéral, tantôt à l'état liquide, mêlée avec des cristaux; tantôt cristallisée, soit en octaèdres réguliers à angles tronqués, soit en dodécaèdres rhomboïdes. On obtient la même combinaison cristallisée, en mêlant trois parties d'une dissolution saturée d'argent dans l'acide nitrique, avec deux parties d'une dissolution également saturée de mercure dans le même acide, et plaçant, au fond du vase qui contient le mélange, un amalgame de sept parties de mercure et d'une partie d'argent en feuilles. Au bout de 24 à 48 heures, on trouve, dans la liqueur, une multitude de cristaux doués du brillant métallique, qui s'étendent, sous forme de ramifications, jusqu'à la surface du liquide, et produisent ainsi une végétation qu'on appelait autrefois *arbre de Diane*. La formation de ces cristaux est due à la précipitation de l'argent par le mercure; elle n'a lieu que quand il y a plus de mercure qu'il n'en faut pour la précipitation complète de l'argent, sans que, toutefois, il y en ait assez pour que la végétation métallique en soit dissoute. L'amalgame cristallisé est composé de 65 parties de mercure et 35 d'argent, et le mercure qu'il contient absorbe deux fois autant d'oxygène, pour se transformer en oxyde mercurique, que l'argent pour passer à l'état d'oxyde argentique. Il est formé d'un atome d'argent et de deux atomes de mercure, = Ag Hg_2 . On prépare l'amalgame d'argent par la voie sèche, en chauffant du mercure avec de l'argent en feuilles, ou bien avec de l'argent à l'état de poudre calcinée, tel qu'on l'obtient en précipitant l'argent par le cuivre. Cet amalgame sert pour argenter, comme celui d'or pour dorer.

Les usages du mercure dans les arts sont variés : on l'emploie à mettre les glaces au tain, à dorer, à extraire l'or et l'argent de différents minerais, à remplir les tubes de baromètre et de thermo-

mètre, à préparer du mercure fulminant pour les armes à percussion, etc. C'est, en outre, un médicament d'une haute importance. Le chlorure mercurieux agit comme laxatif, quand on le prend à forte dose. Les préparations mercurielles, prises à petites doses et pendant longtemps, produisent une fièvre particulière, ébranlent les dents, gonflent les gencives, excorient l'intérieur de la bouche, rendent l'haleine fétide, et occasionnent un flux abondant de salive. On les emploie comme des spécifiques dans le traitement des maladies syphilitiques, et contre une multitude d'affections diverses, dans lesquelles elles sont aujourd'hui un des principaux médicaments. Tantôt on fait prendre les sels mercurieux à l'extérieur, tantôt on frotte certaines parties de la peau avec un mélange de graisse et de mercure extrêmement divisé, qui porte le nom d'*onguent mercuriel simple*; on présume que l'effet de ce dernier repose sur ce que le mercure se transforme, à la surface de la peau, en oxyde mercurieux, qui est dissous par l'acide de la transpiration, et absorbé. Pendant longtemps on a admis que cet onguent renfermait du mercure oxydé, jusqu'à ce que *Vogel* essaya de prouver que ce métal s'y trouvait seulement à l'état de division extrême. Mais *Donovan* a reconnu qu'une partie du mercure est réellement dissoute dans la graisse, à l'état d'oxyde mercurieux; et il conclut, de ses expériences, qu'il n'y a que cette partie dissoute qui agisse, et que la portion qui s'y trouve mêlée sous forme métallique doit être considérée comme inerte. Il prescrit de préparer l'onguent en prenant, par exemple, 500 grammes d'axonge de porc fondue, les mêlant avec 24 grammes d'oxyde mercurieux, que l'on a d'abord trituré avec une petite portion de graisse, faisant digérer le mélange, pendant une heure, à une température qui doit être entre + 150 et + 160 degrés, et le broyant ensuite jusqu'à ce qu'il soit froid. Si la chaleur s'élève jusqu'à + 200 degrés pendant la digestion, il se forme du mercure métallique et de l'oxyde mercurique. Si l'on chauffe encore davantage, la réduction devient complète. Suivant *Donovan*, chaque once (environ 30 grammes) de cette masse contient 21 grains (environ 1 gramme) d'oxyde mercurieux dissous par la graisse; le reste ne s'y trouve qu'en simple mélange. — Les sels mercuriques exercent la même action que les sels mercurieux, mais avec beaucoup plus de rapidité, et souvent avec une violence telle qu'ils deviennent des poisons dangereux, dont l'usage comme médicaments, quoi-

que indispensable, exige la plus grande circonspection. Les docteurs et les miroitiers tombent quelquefois, après avoir été exposés pendant des années aux vapeurs de mercure métallique, dans un état particulier de faiblesse du système musculaire, qui est accompagné d'un tremblement continuel de tous les muscles soumis à la volonté, et qu'on parvient rarement à guérir. Il est donc de la plus haute importance que ces personnes évitent, autant que possible, de toucher le métal avec les mains nues, et que les vapeurs mercurielles soient conduites hors des ateliers : pour atteindre ce dernier but, *d'Arcet* a inventé un fourneau particulier, à l'aide duquel les vapeurs, après avoir été conduites au dehors, se condensent de manière qu'on perd très-peu de mercure.

9. Cuivre (cuprum).

Le cuivre est un des métaux les plus répandus. On le trouve tantôt à l'état natif, cristallisé en cubes ou en octaèdres; tantôt uni au soufre, ou à l'oxygène; tantôt à l'état de sulfate, d'arséniate, de carbonate, de phosphate ou de silicate cuivrique. C'est ordinairement le sulfure qu'on exploite, en raison de son abondance. Les mines riches de l'Amérique septentrionale et de la Sibérie renferment souvent de grandes quantités de cuivre natif.

Le cuivre a été connu de temps immémorial, et bien avant le fer; il entraît comme partie principale dans la composition qui servait aux peuples les plus anciens pour fabriquer les armes et instruments tranchants, qui étaient ordinairement faits avec du cuivre contenant de l'étain. Les Grecs et les Romains tirèrent la majeure partie de leur cuivre de l'île de Chypre, d'où vint le nom de *cyprium*, qui se changea ensuite en celui de *cuprum*.

Les minerais de cuivre que l'on rencontre ordinairement sont le sulfure cuivreux pur, appelé *Kupferglanz* par les mineurs allemands; le carbonate cuivrique ou *malachite*, et l'*azur de cuivre*, qui sont les plus riches en cuivre, mais se rencontrent rarement en abondance; enfin, la *pyrite de cuivre*, qui est une combinaison chimique de sulfure ferrique avec le sulfure cuivreux. On ajoute à ce dernier minerai du sulfure ferrique, quand il n'en contient pas naturellement assez pour que la proportion de cuivre n'ex-cède pas huit pour cent; on grille ensuite la masse dans des fours particuliers, ou dans ce qu'on appelle fosses à grillage. La majeure

partie du soufre brûlé, et les métaux se transforment en soussulfates, qui restent mêlés avec la gangue, et avec la portion de minerai qui a échappé au grillage. On ajoute à ce mélange grillé des minéraux quartzifères, si le minerai n'en renfermait pas assez, et on le fait fondre dans des fournaux particuliers: l'acide sulfurique et l'oxyde cuivrique se réduisent, le premier à l'état de soufre, le second à l'état de cuivre. Pendant cette opération il se reproduit du sulfure cuivreux; tandis que la plus grande partie du fer forme avec la silice une scorie très-fusible, consistant en un silicate ferreux, dans lequel l'oxygène de l'oxyde est égal à celui de l'acide. Le sulfure cuivreux, qui est plus pesant, se rassemble dans une cavité au fond du fourneau, et on enlève les scories, qui sont plus légères, et qui surnagent le sulfure. Il importe que les scories soient très-fusibles, ce qui dépend des proportions entre l'oxyde ferreux et l'acide silicique; car quand les scories deviennent épaisses et peu fusibles, elles retiennent les parcelles de sulfure cuivreux, qui ne sont pas assez lourdes pour gagner le fond, et que l'on perd avec les scories. Le sulfure cuivreux, ainsi fondu, est appelé *matte*; il contient encore beaucoup de sulfure ferreux.

On concasse la masse, et on la grille dans des fourneaux particuliers, sous des hangars. Pendant cette opération, qui dure plusieurs semaines, et qui exige des ouvriers exercés et intelligents, le cuivre se convertit en oxyde cuivrique. Pour réduire celui-ci, on le fait fondre avec du charbon et avec des minéraux quartzifères; l'acide silicique de ces derniers s'empare de l'oxyde ferreux, et passe avec lui à l'état de scories. Le cuivre réduit, qui renferme encore du fer, du soufre, de l'argent, et assez souvent du cobalt et du nickel, reçoit le nom de *cuivre noir* ou *cuivre cru*. On le purifie par la fusion dans un fourneau particulier, en faisant jouer le vent d'un soufflet très-fort à la surface de la masse fondue; le soufre, le fer, et en général tous les corps plus combustibles, s'oxydent et se scorifient. Pour procéder à cette purification, on prend ordinairement une masse de cuivre ayant trois pieds (un peu moins d'un mètre) de diamètre et deux pieds (0^m,649) d'épaisseur. Le cuivre est contenu dans une fossette, formée d'une espèce de creuset brasqué, où il est d'abord fondu avec du charbon; puis il est, à l'état liquéfié, soumis à l'action oxydante du courant d'air. Les métaux étrangers s'oxydent, et produisent à la surface une pellicule d'oxyde fondu, qu'on enlève. La masse en-

levée renferme beaucoup d'oxyde cuivreux; elle est encore utilisée pour l'exploitation du cuivre. Mais une partie de cette pellicule d'oxyde, en contact avec les parois du creuset brasqué, se réduit; l'opération est ainsi ralentie, et s'effectue moins complètement. Pour prévenir cet inconvénient, *Bredberg* a proposé un moyen de son invention, qui consiste à saupoudrer de temps en temps la surface du métal fondu avec du quartz en poudre fine; celui-ci dissout les oxydes, et donne ainsi naissance à des silicates qui ne sont pas réduits au contact des parois du creuset brasqué. Quand la masse est assez purifiée, on la remue avec un bâton, et l'on jette de l'eau sur la surface du métal; il se forme alors une croûte solide, que l'on enlève: on continue de la même manière, jusqu'à ce que toute la masse de cuivre soit solidifiée et enlevée. Ce procédé s'appelle *affinage*, et le métal, ainsi affiné, est appelé *cuivre rosette*. Au lieu d'enlever ainsi le cuivre sous forme de disques, on a commencé, dans quelques pays, à le couler en petits lingots; ce qui est beaucoup plus commode pour le consommateur. Pendant cette opération, il se passe un phénomène dont on n'a pas encore pu se rendre compte d'une manière satisfaisante: quand le cuivre est resté liquide et découvert pendant quelque temps, durant lequel les ouvriers ont soin de l'écumer fréquemment, il se manifeste souvent une espèce d'ébullition: des bulles nombreuses viennent crever à la surface du métal fondu, et produisent un jaillissement de cuivre métallique qui, quand on promène une pelle de fer à la surface du métal, retombe sur la pelle à l'état de poudre extrêmement fine, entièrement composée de grains arrondis. Ce phénomène ressemble tout à fait à une ébullition; il est évidemment dû à un corps gazeux qui se dégage: les bulles gazeuses, venant crever à la surface, répandent le métal sous forme de gouttelettes fines, qui retombent solidifiées, ainsi que cela a lieu pendant l'effervescence d'un liquide. Mais on n'a pas encore constaté la nature de ce gaz. *Lucas*, qui découvrit la propriété qu'a l'argent fondu d'absorber de l'oxygène, essaya de faire voir cette même propriété pour le cuivre fondu; il trouva que ce dernier, coulé dans l'eau, produit une explosion. Mais *Chaudet* montra que cet effet a aussi lieu pour plusieurs autres métaux, lorsque, fondus, ils sont versés dans l'eau, et que quelques centièmes de cuivre, unis à de l'argent, ôtent à celui-ci la propriété d'absorber de l'oxygène; car ce gaz

se combine immédiatement avec le cuivre. Il est cependant probable que l'oxygène n'est pas le seul gaz qui puisse être ainsi absorbé par les métaux en fusion; peut-être que par un fort soufflage, pendant lequel le gaz oxygène se combine avec le cuivre, le métal fondu absorbe du nitrogène ou du gaz acide carbonique, qui, par le refroidissement pendant lequel le métal prend une structure granuleuse, s'élèvent sous forme de petites bulles. *Scheerer et Marchand* ont constaté que le cuivre, fondu dans un creuset, présente après le refroidissement, au milieu de sa surface, une végétation mamelonnée, dont la section montre la masse métallique remplie de petites cavités comme produites par un gaz qui aurait cherché à s'échapper par le refroidissement; c'est ce qui explique la formation des cavités vésiculaires, ainsi que de la végétation mamelonnée. Le même phénomène s'offre lorsque le cuivre était fondu avec des flux; mais il n'avait nullement lieu lorsqu'on employait du sel marin comme flux.

Le cuivre préparé en grand est rarement bien pur. On y trouve le plus souvent des traces de fer, de cobalt, de nickel, d'étain, de plomb, et quelquefois d'argent. Pour obtenir du cuivre pur, et propre aux expériences chimiques, on dissout du sulfate cuivrique pur dans de l'eau, et on précipite le cuivre en faisant digérer la liqueur avec une lame de fer métallique, bien décapé. Ensuite on retire la lame de fer, on décante la liqueur, et on fait digérer le cuivre ainsi précipité avec de l'acide chlorhydrique, pour enlever toute trace de fer; on lave bien le précipité, on le presse, on le dessèche, et on le fait fondre avec du verre de borax en poudre, mêlé d'un peu d'oxyde cuivreux, pour oxyder la dernière trace de fer ou de tout autre métal qui pourrait y être resté. On obtient ainsi un régule fondu, recouvert d'un flux rouge foncé. Pour avoir le cuivre à l'état très-divisé, on réduit l'oxyde cuivrique par un courant de gaz hydrogène, ainsi qu'on le dira plus bas.

En réduisant, par la voie hydroélectrique, une solution de sulfate cuivrique, qu'on maintient toujours saturée de ce sel, on obtient également le cuivre, qui se dépose sous forme compacte et malléable au pôle négatif. Il conserve ainsi, avec une exactitude extrême, la surface des objets sur lesquels il se précipite; à la face externe il devient raboteux et cristallin, mais il augmente continuellement d'épaisseur par l'addition de nouvelles couches, de manière qu'on peut à la fin le détacher complètement et le

forger au besoin. Cette méthode de réduction est employée avec avantage pour préparer des empreintes de médailles, de plaques gravées, etc.; elle a reçu le nom de *galvanotypie*.

Le cuivre pur a une couleur d'un brun rougeâtre clair, et beaucoup d'éclat à l'état poli. Quand on le saisit avec les mains suantes, il leur communique une odeur particulière, très-désagréable. C'est un des métaux les plus malléables. On peut le réduire en feuilles extrêmement minces, et le tirer en fils très-fins. Cependant sa ténacité est si grande, qu'un fil de cuivre, du diamètre de $\frac{78}{1000}$ de pouce (0^{mm}.000216), supporte, d'après *de Sickingen*, un poids de 151 kilogrammes, sans se rompre. Le cuivre fond à 1132 degrés du pyromètre à registre de *Daniell*, qui font 1091 degrés du thermomètre à air. Quand on le laisse refroidir avec lenteur, il cristallise. Sa forme cristalline est un cube, un octaèdre, etc., appartenant au système régulier. *Seebeck* retira du cuivre fondu des cristaux, d'où les eaux-mères furent séparées, et qu'il considéra comme appartenant au système rhomboédrique. *Mitscherlich* ne réussit pas à obtenir des cristaux de cette forme. La chaleur spécifique du cuivre est, d'après *Regnault*, 0,09515, et, d'après *Dulong et Petit*, = 0,0949. A la chaleur rouge, le cuivre est peu malléable. Le cuivre, à l'état très-divisé, peut être brasé, comme le platine; propriété dont on n'a pas cependant besoin de faire usage, car le cuivre est déjà assez facile à fondre. Cependant *Osann* a profité de cette propriété pour obtenir des empreintes de médailles, etc. A cet effet, il réduit l'oxyde cuivrique ou cuivreux bien pulvérisé à l'aide du gaz hydrogène; il sépare, par la porphyrisation, la partie fine de la poudre de cuivre réduit, et en met, avec précaution, une couche suffisamment épaisse sur la médaille, entourée d'un anneau convenable; puis, il y presse la poudre métallique au moyen d'un piston qui s'adapte exactement à l'anneau, et achève la pression par quelques coups de marteau. L'empreinte acquiert ainsi une cohésion parfaite, de manière qu'on peut l'enlever; on la calcine ensuite dans le gaz hydrogène, et on la laisse refroidir dans ce gaz. Pendant la calcination, l'empreinte se contracte beaucoup et dans tous les sens; elle diminue ainsi de volume, mais les contours n'en deviennent que plus nets. Elle possède alors la consistance du cuivre fondu. Lorsqu'on mêle une solution de sulfate ou le mieux d'acétate cuivrique avec une solution étendue d'acide phosphoreux, ou qu'on y fait arriver de l'acide sulfureux,

on voit que le cuivre commence, au bout de quelques instants, à se précipiter sous forme de paillettes extrêmement fines, d'un éclat métallique, qui, examinées au microscope, présentent des facettes triangulaires à côtés égaux, et qui, après le lavage et la dessiccation, ont une belle couleur rouge. Le cuivre est un des meilleurs conducteurs du calorique, et c'est sans doute pour cela que les moules dans lesquels on veut le couler doivent être parfaitement secs; car la moindre humidité produit une forte explosion, par laquelle la masse rouge est lancée de tous côtés. Le poids spécifique du cuivre fondu varie, parce qu'il contient fréquemment de petites cavités; de là une grande diversité dans les données. D'après l'évaluation qui paraît la plus exacte, le poids du cuivre fondu est de 8,85; celui du cuivre laminé ou forgé, de 8,95. *Brisson* porte ce dernier à 8,878, et *Hatchett* a trouvé le poids spécifique du cuivre de Fahlun le plus pur, de 8,895. Suivant *Herapath*, la densité du cuivre rosette, qui, pendant l'affinage, n'a pas été remué avec un bâton, ne s'élève qu'à 8,51, tandis que celle du cuivre rosette ordinaire est de 8,843, et celle du cuivre fondu et refroidi dans un creuset, de 8,9. J'ai trouvé le poids spécifique du cuivre fondu de 8,83; celui du même cuivre tiré en un cylindre épais de deux lignes, de 8,9463, et celui du cylindre aplati dans sa longueur, de 8,9587. *Scheerer* et *Marchand*, qui se sont donné beaucoup de peine pour déterminer le poids spécifique du cuivre pur, l'ont trouvé = 8,921 (pour le cuivre fondu non vésiculeux, et tel qu'il a été obtenu par la fusion avec le sel marin); pour le cuivre réduit en fils gros, ils ont obtenu de 8,933 à 8,939; et pour celui réduit en fils minces, 8,952, qui représente le poids spécifique le plus élevé auquel le cuivre ait pu atteindre.

L'atome du cuivre, = Cu, pèse 305,695; l'atome double, = Cu₂, pèse 791,390.

Le cuivre a peu d'affinité pour l'oxygène. L'oxyde cuivrique est réduit, par le gaz hydrogène, bien au-dessous du rouge. Si l'on chauffe de l'oxyde cuivrique dans une petite cuiller de fer, à laquelle est fixé un bouchon de liège, et qu'on l'introduise rapidement dans un flacon rempli de gaz hydrogène, de manière que celui-ci se trouve fermé par le bouchon, l'oxyde devient rouge à l'instant même, et paraît brûler, tandis que la paroi intérieure du flacon se couvre d'eau. Après le refroidissement, on trouve que le

cuivre est réduit. Si l'on fait passer lentement un courant de gaz hydrogène à travers une boule de verre remplie d'oxyde cuivrique, et qu'on chauffe très-doucement cette boule, la masse se réduit sans que le cuivre devienne rouge. (Si le gaz hydrogène arrive en trop grande quantité à la fois, l'oxyde s'échauffe aisément jusqu'au rouge). Le cuivre réduit au-dessous de la chaleur rouge possède la propriété de passer, dans l'espace de quelques jours, à l'état d'oxyde cuivreux, en absorbant l'oxygène de l'air; tandis que le cuivre qui a été réduit à la chaleur rouge se conserve à l'état métallique.

Le cuivre ne décompose l'eau à aucune température; et quand on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré, il dégage à peine des traces de gaz hydrogène. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec dégagement de gaz acide sulfureux, et, dans l'acide nitrique, avec dégagement de gaz oxyde nitrique. Ses dissolutions sont bleues ou vertes. Il ne s'oxyde point à l'air, à moins qu'il ne soit en contact avec de l'eau; car alors il se forme du carbonate cuivrique aux endroits exposés à l'air. Le cuivre, humecté d'un acide, s'oxyde très-prompement aux dépens de l'air; j'en ai donné des exemples, tom. I^{er}, p. 158, à la préparation du gaz nitrogène. A une température élevée, il s'oxyde, mais il ne prend pas feu; de là vient que le cuivre, même lorsqu'on l'a amené à la dureté de l'acier, ne donne point d'étincelles avec la pierre à feu; car les particules qui s'en détachent ne brûlent pas. C'est pour cette raison que, dans les fabriques de poudre, on se sert de cuivre en place de fer pour la plupart des instruments. A une très-haute température, le cuivre brûle avec une flamme verte; et quand on l'expose à un courant enflammé de gaz hydrogène et de gaz oxygène, il brûle, d'après *Thomson*, avec un éclat éblouissant. Lorsqu'on jette le cuivre, ou l'un de ses oxydes, dans un feu qui flambe, la flamme prend une couleur verte, qui est d'une grande beauté, surtout quand la flamme n'est pas très-éclatante par elle-même. A une légère chaleur rouge, le cuivre se couvre d'une croûte d'oxyde, dont la couleur varie du rouge au noir, suivant la quantité d'oxygène qu'il contient; elle est rouge quand l'air a un accès moins libre, et alors la surface du cuivre est couverte d'oxyde cuivreux. Un morceau de cuivre, longtemps calciné à l'air libre, s'entoure d'une couche d'oxyde, qui se détache facilement après le refroidissement. Cette couche a un

aspect noir, et la pellicule la plus externe se compose d'oxyde cuivrique; mais la pellicule subjacente est d'un rouge brun et formée d'oxyde cuivreux, tant qu'il y a encore intérieurement du cuivre métallique; mais dès que celui-ci a disparu, tout se change, de dehors en dedans, en oxyde cuivrique. Si cette observation, qui a été faite par *Anthon*, est exacte, il y a là quelque chose d'inexpliqué; et on ne comprend pas pourquoi la couche extérieure d'oxyde n'augmente pas en épaisseur tant qu'il y a encore du cuivre à l'intérieur. Souvent on transforme la surface des vases de cuivre poli en oxyde cuivreux, parce qu'ils résistent ainsi mieux à l'action de l'air et de l'eau. A cet effet, on les enduit d'un mélange d'eau et d'oxyde ferrique, et on les chauffe jusqu'à un certain point; après quoi on les nettoie, pour enlever l'oxyde ferrique (1). Le cuivre se conserve à l'état métallique dans l'eau de

(1) Le cuivre peut aussi être converti en oxyde cuivreux par la voie humide, et avec beaucoup moins de peine qu'en le traitant par l'oxyde ferrique. On dissout deux parties de vert-de-gris et une de sel ammoniac dans du vinaigre; on fait bouillir la dissolution, on l'écume et on l'étend d'eau, jusqu'à ce qu'elle n'ait plus qu'une légère saveur de cuivre, et qu'elle ne soit plus précipitée en blanc quand on l'étend davantage. On décante la liqueur limpide, et on nettoie le vase, pour le débarrasser du précipité pulvérulent qui s'est formé pendant qu'on a étendu la dissolution. On fait bouillir de nouveau cette liqueur, mais très-rapidement, afin qu'elle ne se concentre pas; car, sans cette précaution, il se produirait encore un dépôt blanc. Aussitôt qu'elle est en pleine ébullition, on la verse sur la pièce qu'on veut bronzer, et qu'on a auparavant très-bien polie. Cette pièce est dans un autre vase qu'on place de suite sur le feu, afin que la liqueur chaude entre instantanément en ébullition. Si l'on veut bronzer des médailles, on les pose debout sur une grille en cuivre ou en bois, placée au fond du vase. Pour que le bronzé ne devienne pas inégal, il faut avoir soin que les médailles ne se touchent pas. On conçoit d'ailleurs qu'elles doivent être entièrement couvertes de liquide. Quand l'opération a duré cinq minutes au plus, il faut visiter les pièces. Le cuivre devient d'abord noir, ou d'un bleu très-foncé, il passe ensuite au rouge brun, et enfin au rouge foncé; mais, dans ce cas, la pellicule d'oxyde est ordinairement épaisse et composée de petites écailles, ce qui fait perdre à la surface bronzée son éclat, et la rend inégale. Dès que la pièce a pris la couleur brune qu'on demande, on enlève le vase du feu, on décante la dissolution, on lave la pièce bronzée plusieurs fois à grande eau, et on la sèche avec le plus grand soin; car s'il reste la moindre trace de la dissolution de cuivre sur la pièce, il s'y forme du vert-de-gris quand on l'expose à l'air. Lorsqu'on a un grand nombre de médailles qui doivent avoir toutes la même teinte, il faut les retirer en même temps de la liqueur; sans quoi celles que l'on retire en dernier lieu deviennent plus foncées. Comme il est impossible de les sécher toutes assez vite, on les met dans l'eau pour les garantir contre l'action de l'air, et on les retire les unes après les autres pour les essuyer. En général, il n'y a jamais d'inconvénient à ce que la dissolution de cuivre soit très-faible; l'opération marche un peu plus lentement, mais la réussite en est plus sûre. Si, au contraire, la dissolution est trop forte, le cuivre poli se couvre d'une couche épaisse du précipité blanc, qui prend

chaux et dans une solution de carbonate alcalin, tandis qu'il ne tarde pas à se noircir dans une solution d'alcali caustique. Dans l'ammoniaque caustique, il s'oxyde peu à peu et sans coloration, si l'on empêche l'accès de l'air; mais la liqueur bleuit au contact de l'air.

Le cuivre a trois degrés d'oxydation : l'oxyde cuivreux, l'oxyde cuivrique, et le suroxyde de cuivre.

1° *Oxyde cuivreux*. Cet oxyde a été découvert par *Chenevix*. On le rencontre, comme minéral (*Rothkuppererz*), quelquefois en masses compactes, d'un brun rouge et translucides, quelquefois cristallisées en octaèdres réguliers, dont la couleur est d'un rouge brun, ou lorsqu'ils sont transparents, d'un beau rouge de rubis. Leur poids spécifique est de 5,75, selon *Leroyer* et *Dumas*, et de 6,05, suivant *Herapath*.

On peut préparer l'oxyde cuivreux par différents moyens. On mêle intimement cinq parties d'oxyde cuivrique avec quatre parties de limailles fines de cuivre, ou de cuivre en poudre, tel qu'on l'obtient par le bouillonnement du métal fondu pendant la purification du cuivre rosette, et on fait rougir le mélange dans un creuset couvert; ou mieux encore, on dispose des feuilles de cuivre minces avec de l'oxyde cuivrique bien pulvérisé en couches alternées, peu épaisses, et on expose le tout, dans un creuset couvert, à une forte chaleur rouge. L'oxyde cuivrique se convertit en oxyde cuivreux; le cuivre excédant ne se mêle point avec ce dernier, et il est facile de l'enlever. Une autre méthode pour préparer cet oxyde consiste à faire digérer la battiture de cuivre avec de l'acide sulfurique étendu. L'oxyde cuivrique se dissout, et l'oxyde cuivreux reste sous la forme de paillettes, dont les plus minces sont souvent transparentes. D'après *Liebig* et *Wöhler*, on fait fondre du chlorure de cuivre, de manière à le convertir en chlorure cuivreux. Cette transformation s'opère avec dégagement de chlore. On pulvérise le chlorure cuivreux, et, après l'avoir mêlé avec du carbonate sodique sec, on le calcine au rouge dans un creuset couvert. Après le refroidissement, on extrait le sel au moyen de

à l'air une couleur verte; et alors il faut repolir la pièce, parce qu'il n'y a pas d'autre moyen pour enlever la couche verte. Dès que le bronze se détache par places quand on essie la pièce avec un morceau de linge, c'est une preuve que la dissolution était trop forte. Une dissolution concentrée par l'ébullition peut être ramenée au point convenable de dilution; à cet effet, on y ajoute ordinairement un peu de vinaigre.

l'eau, on lave l'oxyde cuivreux qui reste, et on le fait dessécher.

D'après *Becquerel*, on peut l'obtenir sous forme cristalline, en décomposant une dissolution de nitrate cuivrique par une action hydroélectrique tellement faible, que le cuivre n'est réduit qu'à l'état d'oxyde cuivreux. A cet effet, on remplit un flacon long et étroit avec la dissolution, on met un peu d'oxyde cuivrique au fond, puis on pose une lame de cuivre bien décapée sur l'oxyde, et on bouche le flacon hermétiquement. L'oxyde cuivrique, comme base salifiable faible, devient électropositif par le contact avec le cuivre négatif, et il se dépose sur ce dernier de petits cristaux cubiques, brillants et de couleur rouge, qui exigent plusieurs mois pour leur formation. Quelquefois on le trouve aussi dans cet état sur des objets antiques en cuivre, qui ont séjourné au sein de la terre. Lorsqu'on fait fondre le cuivre avec de l'hydrate potassique dans un vase où l'air a accès, il se forme de l'oxyde cuivreux qui se dissout dans la potasse; c'est à celle-ci que la masse fondue doit, après le refroidissement, sa couleur rouge. L'eau en enlève l'alcali, et laisse l'oxyde cuivreux non dissous.

D'après *Mitscherlich*, on l'obtient, par voie humide, de la manière suivante : On dissout dans l'eau parties égales de sulfate cuivrique et de sucre de raisin; on mêle la liqueur avec de la potasse caustique jusqu'à ce que le précipité, qui s'est d'abord formé, se soit dissous en un liquide bleu très-foncé. Lorsqu'on expose ensuite la liqueur à une douce chaleur, l'oxyde cuivrique est peu à peu réduit, par les éléments du sucre, à l'état d'oxyde cuivreux, qui se précipite coloré en rouge, et qui, convenablement lavé, est pur. Examiné au microscope, il présente une structure cristalline.

L'oxyde cuivreux artificiel est une poudre rouge brunâtre, qui ne s'altère pas à l'air. Ses propriétés, comme celles des oxydes aureux et platineux, tiennent de celles des sousoxydes et des oxydes en eux. Les acides étendus le transforment en oxyde cuivrique et en cuivre. L'acide nitrique le dissout avec dégagement de gaz oxyde nitrique, après l'avoir transformé en oxyde cuivrique. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sans l'altérer, de manière à former un liquide brun foncé, mais dont la couleur est étrangère au composé en question : il ne tarde pas à s'éclaircir et à devenir incolore. Les alcalis caustiques précipitent de cette dissolution l'*hydrate cuivreux*, qui est d'un jaune vif, et qui se

transforme promptement en oxyde cuivrique quand on le laisse à l'air; il faut même des précautions particulières pour éviter qu'en le lavant et le desséchant il ne passe à l'état d'oxyde cuivrique. Cet oxyde n'offre, suivant *Mitscherlich*, aucun aspect cristallin. Il ne renferme pas plus de 3 pour cent d'eau, qui ne peut être entièrement éliminée qu'à + 360°. L'oxyde cuivreux anhydre conserve sa couleur jaune orange. L'oxyde cuivreux se dissout sans coloration dans l'ammoniaque caustique. La solution ammoniacale d'un sel cuivrique dissout du cuivre, quand on le fait digérer à une douce chaleur avec une lame de cuivre bien décapée dans un flacon fermé, et se change ainsi en une solution ammoniacale incolore d'oxyde cuivreux. La dissolution qu'on obtient ainsi ne se colore point dans des vases fermés; mais, à l'air, elle absorbe de l'oxygène, et prend une couleur bleue. Ce changement est si subit, que quand on verse la liqueur de quelques pieds de haut, par un filet un peu mince, dans un vase ouvert, elle devient bleue avant d'être arrivée dans ce vase. Si l'on introduit une lame de cuivre dans la dissolution devenue bleue, et qu'on bouche le vase, la liqueur se colore au bout de quelque temps, parce que l'oxyde cuivrique repasse à l'état d'oxyde cuivreux. Cette coloration et décoloration peut être reproduite alternativement, jusqu'à ce que l'ammoniaque soit saturé.

L'oxyde cuivreux, fondu avec les flux vitreux, donne un verre rouge de rubis; mais il est difficile d'empêcher qu'il ne s'oxyde pendant la fusion, et alors le verre prend une couleur verte. Au chalumeau, on découvre la présence du cuivre dans les flux vitreux, lors même que la couleur ne l'annonce point, en y posant, au moment où ils sont fondus, un peu d'étain, qui réduit de suite l'oxyde cuivrique à l'état d'oxyde cuivreux; de sorte que le globule devient rouge par le refroidissement. Si la quantité de cuivre est petite, ce globule est transparent; dans le cas contraire, il est opaque. La présence de métaux étrangers rend souvent la couleur foncée, presque noire.

L'oxyde cuivreux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cuivre.....	88,78	2
Oxygène.....	11,22	1

Poids atomique, = 891,390; formule, = CuO ou Cu.

L'hydrate jaune renferme 1 atome d'eau pour 4 atomes d'oxyde

cuvreux $\equiv \text{H} + 4 \text{Cu}$, ou $\text{H} \text{Cu}^4$. Ce rapport n'est pas un des plus communs; cependant la température élevée qu'il faut employer pour expulser l'eau, ne permet pas de la considérer comme de l'eau hygroscopique. L'oxyde cuivreux forme, avec la plupart des acides, des sels particuliers; mais souvent ces sels ne se produisent autrement que lorsque l'oxyde cuivreux se trouve à l'état naissant.

2^o *Oxyde cuivrique.* On l'obtient, soit en brûlant du cuivre à l'air libre, soit en décomposant le nitrate ou le carbonate cuivrique par la calcination. Dans le premier cas, il est beaucoup plus dense et plus pesant que dans le second, et son poids spécifique est de 6,4. Il est noir comme du charbon, et conserve cette couleur, même quand on le réduit en poudre très-fine. A une très-haute température, il fond, et sa cassure devient cristalline. D'après l'indication de *Becquerel*, on l'obtient cristallisé, en fondant, dans un creuset d'argent, 1 partie d'oxyde cuivrique avec 4 à 6 parties d'hydrate potassique; on fait rougir la masse pendant quelques minutes, puis on l'abandonne au refroidissement. Plus celui-ci est lent, plus les cristaux deviennent gros. On enlève l'hydrate potassique par l'eau: une partie de l'oxyde cuivrique reste sous forme de cristaux tétraèdres d'un grand éclat métallique; la partie pulvérulente est enlevée par lévigation et suspension. *Becquerel* prescrit d'employer pour cela l'hydrate potassique purifié au moyen de l'alcool, parce que la potasse, contenant du carbonate ou du sulfate potassique, fournirait à peine des traces de cristaux. Voici la théorie qu'il donne de la formation de ces cristaux: La potasse fondue dissout de l'oxyde cuivrique en abandonnant une quantité proportionnelle d'eau; ensuite elle passe insensiblement à l'état de suroxyde, et l'oxyde dissous se sépare de nouveau. Cependant il est plus probable que l'hydrate potassique fondant dissout d'autant plus d'oxyde que la température est plus élevée, et que l'oxyde cuivrique y cristallise par le refroidissement, comme il cristalliserait au sein de tout autre dissolvant qu'on laisserait refroidir. Lorsque la température est trop élevée ou qu'on prolonge trop la chaleur, il arrive facilement qu'au lieu d'oxyde cuivrique on n'obtienne que de petits cristaux d'oxyde cuivreux, d'un rouge de brique.

Chauffé au chalumeau, sur du charbon, il fond facilement au feu d'oxydation; mais, au feu de réduction, il se réduit avec une faible détonation, et laisse un bouton métallique.

Si l'on verse goutte à goutte une dissolution de cuivre dans une dissolution froide de potasse caustique, il se forme un précipité bleu volumineux, qui est l'*hydrate cuivrique*; il se conserve à l'air, mais est décomposé à la chaleur de l'eau bouillante, même quand il est dans l'eau, et donne de l'oxyde cuivrique noir. La couleur de l'hydrate cuivrique étant d'un très-beau bleu, on l'emploie en peinture; mais comme cet hydrate est très-sujet à noircir pendant qu'on le dessèche, sa préparation présente des difficultés. *Palmstedt* a trouvé que la meilleure manière de le préparer consiste à verser de la potasse caustique sur du charbon cuivrique, préalablement traité par l'eau bouillante. L'hydrate qu'on obtient ainsi est grenu, pesant, et facile à laver. Par l'addition de la colle ou du blanc d'œuf, il se conserve mieux en se desséchant. La liqueur alcaline dissout une portion d'oxyde cuivrique combiné avec de la colle, et la dissolution prend une belle couleur violette.

L'oxyde cuivrique se dissout facilement dans les acides, et avec dégagement de chaleur. La potasse et la soude caustiques ne dissolvent pas l'oxyde cuivrique par la voie humide; si, au contraire, on le chauffe jusqu'au rouge avec ces alcalis ou avec les terres alcalines, il s'y unit, et la combinaison est verte ou bleue. L'alcali caustique, qui renferme des matières organiques, dissout l'oxyde cuivrique avec une coloration bleue ou pourpre, et il en dissout d'autant plus qu'il contient plus de matières organiques. C'est probablement à quoi il faut attribuer l'opinion de quelques chimistes, d'après laquelle une petite quantité d'oxyde cuivrique se dissoudrait dans un grand excès d'alcali caustique. Les combinaisons qu'il forme avec les alcalis sont décomposées par l'eau, qui dissout seulement l'alcali, et laisse la totalité de l'oxyde cuivrique. L'hydrate d'oxyde cuivrique se dissout en petite quantité dans le carbonate, et surtout le bicarbonate sodique ou potassique. On en sépare le mieux l'oxyde, en évaporant à siccité la solution, et calcinant le résidu salin dans un creuset de platine. Lorsqu'ensuite on dissout l'alcali dans l'eau, on voit qu'une partie de l'oxyde se fixe si solidement au platine, qu'on ne peut l'en détacher qu'en le dissolvant dans un acide. L'ammoniaque caustique dissout les sels cuivriques, en prenant une belle couleur bleue foncée. Quand on verse de l'ammoniaque sur de l'oxyde cuivrique pur, et qu'on bouche sur-le-champ le vase qui renferme le mélange, l'alcali dissout peu, ou ne dissout même point d'oxyde, et

se colore à peine; mais qu'on ajoute à la liqueur seulement une goutte d'un sel ammoniac, par exemple, de carbonate, et que l'on agite le mélange, la liqueur prendra à l'instant même une belle couleur bleue, quelquefois assez foncée pour en devenir opaque. Cette expérience paraît démontrer que ce qu'on a regardé communément comme une dissolution d'oxyde cuivrique dans l'ammoniac, n'est, au fond, qu'une dissolution de sous-sels doubles dans l'ammoniac. Si l'on ajoute de la potasse caustique, en assez grande quantité, à une pareille dissolution, il se précipite de l'hydrate cuivrique bleu et grenu, et la liqueur se décolore. Souvent le précipité ne se forme qu'au bout de quelque temps. La liqueur limpide qui reste contient si peu de cuivre, que le gaz sulfide hydrique n'y produit point de précipité, mais lui fait seulement prendre une teinte jaune brunâtre. L'effet que produit la potasse caustique paraît tenir en partie à ce qu'elle se combine avec l'acide contenu dans la dissolution ammoniac, ce qui fait perdre à l'ammoniac son pouvoir dissolvant. Cependant l'action de la potasse ne consiste pas seulement à s'emparer de l'acide; car, s'il en était ainsi, une faible quantité de cet alcali suffirait pour opérer la précipitation, tandis qu'il en faut d'autant plus que la liqueur contient plus d'ammoniac.

L'oxyde cuivrique se dissout, par la fusion, dans les flux vitreux, et produit un verre dont la couleur est verte, et, dans de certaines circonstances, bleue. La couleur bleue qu'on a trouvée sur les tableaux du temps des Romains, était un verre bleu en poudre grossière, et coloré par l'oxyde cuivrique. Cet oxyde est tellement soluble dans les huiles, que quand on conserve celles-ci dans des vases de cuivre, elles deviennent vertes. On met quelquefois cette circonstance à profit pour découvrir, dans l'eau-de-vie, la présence du cuivre, qui, en très-petites quantités, n'est pas toujours facile à reconnaître. A cet effet, on plonge un petit morceau de beurre dans une grande masse d'eau-de-vie. Si celle-ci renferme du cuivre, le beurre devient verdâtre ordinairement, au bout de 24 à 48 heures, par l'oxyde cuivrique qu'il absorbe.

L'oxyde cuivrique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cuivre.....	79,83	1
Oxygène.....	20,17	1
Poids atomique, = 495,695; formule, = CuO ou Cu.		

L'hydrate d'oxyde cuivrique renferme 18,49 pour cent d'eau, et se compose de 1 atome d'oxyde et de 1 atome d'eau, $=\text{H}\ddot{\text{C}}\text{u}$. Son poids atomique est $= 608,17$. L'oxyde cuivrique forme des sels avec tous les acides. Plusieurs de ces sels, à l'état anhydre, sont incolores, tandis qu'ils sont bleus ou verts à l'état d'hydrate. L'oxyde cuivrique est, dans plusieurs cas, employé comme réactif, et surtout comme moyen de combustion dans l'analyse des corps organiques.

3° *Suroxyde de cuivre*. Il a été découvert par *Thenard*. On l'obtient en prenant de l'hydrate cuivrique, gélatineux, et non grenu, qui n'a point commencé à noircir, et versant dessus, à la température de zéro, une dissolution aqueuse de suroxyde hydrique, qui contient au plus une quantité d'oxygène égale à huit fois le volume de liquide, mais qui peut, sans inconvénient, être plus étendue. On mêle les deux corps avec soin; l'hydrate prend d'abord une couleur verdâtre, et devient d'un brun jaune foncé dès qu'il est entièrement converti en suroxyde. Il faut employer un excès de suroxyde hydrique; mais quand le cuivre est suroxydé, il commence à se dégager du gaz oxygène, effet que l'on doit arrêter sur-le-champ, en versant de l'eau dans la liqueur; sans quoi le suroxyde de cuivre lui-même finit par se décomposer. On lave cet oxyde avec de l'eau, on le presse entre des doubles de papier, et on le dessèche dans le vide sur de l'acide sulfurique. A l'état humide, il ne tarde pas à se décomposer de lui-même, en dégageant du gaz oxygène; la décomposition marche bien plus rapidement quand on y ajoute de la potasse caustique. On peut le conserver sous forme sèche; cependant il se décompose à une température qui ne s'élève pas à celle de l'eau bouillante. Jeté sur des charbons incandescents, il produit une légère détonation, et le cuivre se réduit. Il est totalement insoluble dans l'eau, et n'exerce aucune action sur la couleur du tournesol. Les acides le décomposent: il se forme des sels cuivriques et du suroxyde hydrique. Il paraît résulter de là que ce suroxyde renferme de l'eau combinée, du moins avant la dessiccation.

D'après *Thenard*, l'oxyde cuivrique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cuivre.....	66,432	1
Oxygène.....	33,568	2
Poids atomique, = 595,695; formule, = CuO^2 ou $\ddot{\text{C}}\text{u}$.		
II.		34

D'après cela, les quantités d'oxygène contenues dans les trois degrés d'oxydation sont entre elles comme les nombres 1, 2 et 4.

Nitrure de cuivre. *Thenard* fit arriver du gaz ammoniac, sur des fils de cuivre roulés et légèrement rougis pendant 12 à 16 heures, dans un tube de porcelaine. Le gaz ammoniac se décomposa ainsi en gaz nitrogène et en gaz hydrogène, tandis que le cuivre, sans avoir d'ailleurs changé de poids, avait perdu sa couleur, et était devenu en grande partie d'un gris blanc avec quelques taches jaunes. Il avait conservé son aspect métallique; mais il était devenu si cassant, qu'il se brisait par un léger effort, et offrait alors une cassure à gros grains. Pour expliquer cet effet, on supposait la formation d'un nitrure; mais comme il n'y avait pas eu de changement de poids, cette supposition n'était pas admissible. Quoi qu'il en soit, l'état fort singulier dans lequel le cuivre se trouve ainsi transformé, mérite un examen plus rigoureux. On ne croirait certainement pas que ce fût là du cuivre, si l'on n'en était pas prévenu; selon toute apparence, ce métal se trouve ainsi dans une modification allotropique particulière. Il ne se produit pas lorsqu'on réduit l'oxyde cuivrique par la calcination avec le gaz ammoniac, pourvu qu'on ne prolonge pas l'expérience au delà de la réduction de l'oxyde.

Lorsqu'on maintient l'oxyde cuivrique dans un courant de gaz ammoniac sec, à environ $+ 265^{\circ}$, il se forme de l'eau et du gaz nitrogène: l'oxyde se réduit d'abord à l'état d'oxyde cuivreux, puis à celui de nitrure de cuivre. La moitié de l'ammoniaque sert à la formation de l'oxyde cuivreux, et l'autre moitié est employée à convertir l'oxyde cuivreux en nitrure de cuivre. Mais, quelque prolongée que soit l'expérience, on ne réussit jamais à changer tout l'oxyde en nitrure de cuivre; la formation d'eau cesse; et le produit ne s'altère plus. On obtient un mélange ou une combinaison de nitrure de cuivre avec de l'oxyde cuivrique, dont les proportions varient suivant les différents modes de préparation.

Le produit ainsi obtenu a l'aspect d'une poudre brune, presque noire; il a une teinte d'un vert olive, et prend, sous le brunissoir, un éclat de nuance jaunâtre. Chauffé dans un tube de verre, il se décompose bien au-dessous de la chaleur rouge, avec une faible explosion et production de lumière: une grande partie de la masse est projetée avec violence. L'intérieur du tube se trouve tapissé d'un mélange d'oxyde cuivreux et de cuivre métallique pulvérulent.

Lorsqu'on traite ce corps par de l'ammoniaque caustique, mêlée de carbonate ammonique, et qu'on le fait digérer avec ce mélange à une douce chaleur, il s'y dissout de l'oxyde cuivrique avec une couleur bleue foncée, pendant que le nitrure de cuivre reste non dissous. Celui-ci présente alors l'aspect d'une poudre d'un vert foncé, qui prend, sous une forte pression, avec l'acier poli, une couleur jaune laiton et un éclat métallique; il détone plus fortement et à une plus basse température que le précédent; cependant il ne brise pas le tube, dont l'intérieur se recouvre de cuivre métallique pulvérulent. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique, et donne ainsi naissance à du chlorure cuivreux et à du chlorure ammonique. D'après l'analyse de *Schrötter*, il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cuivre.....	93,06	6
Nitrogène.....	6,94	2

Poids atomique, = 2551,21; formule, = Cu^3N .

Il vaudrait la peine d'examiner si l'on ne pourrait obtenir la combinaison exempte d'oxyde, en employant, pour la préparer, de l'oxyde cuivreux. D'ailleurs cette combinaison elle-même doit être plus exactement étudiée.

Sulfures de cuivre. Le soufre se combine en plusieurs proportions avec le cuivre.

1. *Sulfure cuivreux.* Il se forme avec production de chaleur et de lumière, en faisant fondre ensemble du soufre et du cuivre, ou lorsqu'on plonge dans de la vapeur de soufre une mince lame de cuivre : le métal s'y enflamme, et brûle en se changeant en sulfate. Le sulfure cuivreux est d'un gris de plomb noirâtre, d'un éclat métallique, souvent cristallin, et plus facile à fondre que le cuivre. Il est souvent préparé en grand pour la fabrication du vitriol de cuivre. A cet effet, on chauffe des lames de cuivre dans un fourneau particulier jusqu'à une faible incandescence, on y projette du soufre en quantité suffisante, et on ferme toutes les ouvertures. Après le refroidissement du fourneau, on trouve le sulfure de cuivre (lorsqu'on le sépare de la portion du cuivre non encore sulfuré) cristallisé çà et là en octaèdres réguliers. Dans le règne minéral, on le rencontre sous le nom allemand de *Kupferglanz*; il s'y trouve quelquefois cristallisé, mais sous une autre forme, dérivée d'un prisme droit quadrilatère. C'est donc un composé dimorphe.

Le cuivre provenant de la réduction de l'oxyde cuivrique par le gaz hydrogène, à une température inférieure à la chaleur rouge, a une affinité extrême pour le soufre : trituré en proportion exactement convenable avec des fleurs de soufre, il s'y combine avec une production spontanée de chaleur telle, que la masse devient quelquefois incandescente. — Le poids spécifique du sulfure cuivreux est de 5,79. Ce sulfure se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cuivre.....	79,73	2
Soufre.....	20,27	1

Poids atomique, = 99,555 ; formule, = CuS ou Cu .

J'ai déjà dit que cette combinaison se rencontre dans la nature, soit à l'état de pureté, et portant alors le nom de cuivre gris, soit unie à du sulfure ferrique. On appelle ce dernier composé *pyrite de cuivre* ; il contient les deux sulfures en plusieurs proportions définies. Les variétés d'un jaune foncé (cuivre panaché) sont les plus riches en cuivre. Je reviendrai sur leur composition atomique à l'histoire des sulfures de fer. Le règne minéral nous offre encore le sulfure cuivreux combiné avec des sulfures d'antimoine, d'argent, de bismuth ; dans ces composés, le soufre est presque toujours réparti également entre le cuivre et l'autre métal.

Le sulfure cuivreux est une puissante sulfobase. Il n'est pas décomposé quand on le fait rougir dans le gaz hydrogène. En le faisant fondre avec du carbonate potassique et du charbon, on peut en extraire le métal, d'après les expériences de *Berthier* ; mais sans l'addition de charbon il ne se décompose point. La pyrite, au contraire, ne donne point de cuivre, même lorsqu'on y ajoute du charbon.

2. *Sulfure cuivrique.* On l'obtient en précipitant un sel cuivrique par le gaz sulfide hydrique. Le précipité est d'abord brunâtre, mais ensuite il devient noir. Après la dessiccation, il a une couleur verdâtre, et rougit le papier de tournesol humide sur lequel on le pose. Cependant sa saveur n'est point acide. Le sulfure cuivrique ne possède donc pas, au même degré que le sulfure platinique, la propriété de devenir acide par la dessiccation. Exposé à l'action de la chaleur, il donne un peu d'humidité, de l'acide sulfureux, du soufre, et du sulfure cuivreux. Il ne se dissout, ni dans les alcalis caustiques, ni par la voie humide, dans le sulfure de potassium, ni même dans le sulfhydrate ammonique. Mais

quand on fait fondre du persulfure de potassium ou de sodium avec du cuivre, on obtient une combinaison de sulfure cuivrique et de sulfure alcalin; l'eau dissout ce dernier, ainsi que l'excès du persulfure, et laisse le sulfure cuivrique sous forme de cristaux déliés, bleuâtres, brillants.

C'est également une sulfobase. Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cuivre.	66,296	1
Soufre.....	33,704	1

Poids atomique, = 596,86; formule, = CuS ou Cu .

Si l'on mêle le bisulfure, le trisulfure, le quadrisulfure ou le persulfure de potassium avec un sel cuivrique, il se forme un précipité d'un brun hépatique, qui peut être lavé à l'eau bouillante sans subir d'altération, et qui devient noir par la dessiccation. Cette combinaison, encore humide, se dissout dans les carbonates alcalins, en colorant la liqueur en brun jaunâtre. Sa composition dépend de la quantité de soufre contenue dans le sulfure de potassium dont on s'est servi; et le cuivre peut être combiné avec 2, 3 et 5 atomes de soufre dans le sulfure cuivreux, sans que cette différence influe sensiblement sur les propriétés extérieures du composé.

Phosphure de cuivre. Le cuivre s'unit aisément au phosphore. La combinaison est d'un gris clair, douée de l'éclat métallique, dure, cassante, et plus fusible que le cuivre. Il est facile de la décomposer par le grillage. Si l'on répand du phosphore sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge, le mélange ne tarde pas à fondre, et à se transformer en une masse cassante, d'un gris clair, qui renferme un cinquième de son poids de phosphore; si l'on expose ensuite cette masse à une chaleur soutenue, sous une couche de verre fondu, les cinq sixièmes du phosphore, qui avait été absorbé par le cuivre, se dégagent, et il reste un composé qui ne peut pas être détruit par la chaleur seule; ce composé contient 7,7 pour cent de phosphore. Quand on chauffe doucement l'oxyde, le sulfure ou le chlorure cuivrique, dans du gaz phosphure hydrique, on obtient de l'eau, ou du sulfide hydrique, ou de l'acide chlorhydrique, et en outre un phosphure de cuivre qui est composé, en centièmes, de 75,16 parties de cuivre et 24,84 parties de phosphore, ou de 3 atomes de cuivre et 2 de phosphore, = Cu^3P^2 , et qui se transforme, par l'oxydation, en phosphate sesquicuvri-

que. En chauffant, dans un courant du même gaz, l'oxyde, le sulfure ou le chlorure cuivreux, on obtient un autre phosphure, qui renferme moitié moins de phosphore que le précédent, et qui, par conséquent, est composé de 85,82 parties de cuivre et 14,18 de phosphore, ou de 3 atomes doubles de cuivre et d'un équivalent de phosphore, = $\text{Cu}^3 \text{P}$.

Lorsqu'on fait passer un courant de phosphure hydrique dans la dissolution d'un sel cuivrique, par exemple, dans celle du sulfate, il se forme lentement et avec difficulté un précipité noir de phosphure de cuivre, dont la composition est la même que celle du phosphure obtenu par la voie sèche et au moyen du même gaz, savoir, $\text{Cu}^3 \text{P}^2$, mais qui jouit de propriétés toutes différentes. Chauffé doucement, il change de couleur; de noir qu'il était, il devient rouge de cuivre, et il prend l'aspect du cuivre pur. Chauffé au chalumeau, il ne passe pas au gris, et il ne communique pas à la flamme une couleur phosphorique, comme cela s'observe avec le phosphure préparé par la voie sèche. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique; mais l'acide nitrique et l'acide sulfurique concentré et chaud le dissolvent. Cette manière d'être marque deux états isomériques.

H. Rose a obtenu une combinaison plus riche en phosphore que la précédente, en chauffant du phosphate cuivrique neutre au-dessus de la lampe à esprit-de-vin, dans une atmosphère de gaz hydrogène, jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus d'eau. D'abord la masse est devenue jaune, et à la fin elle était noirâtre et cristalline. Cette combinaison contient 2 atomes de cuivre et 1 équivalent de phosphore, = $\text{Cu}^2 \text{P}$. Une petite quantité de phosphore rend le cuivre si dur, qu'on peut l'aiguiser assez pour en faire des instruments tranchants (1).

Le carbone se combine aussi avec le cuivre. Une petite quantité de carbone rend le cuivre cassant, et lui fait perdre les propriétés qui le rendent propre à être travaillé; mais il est facile de brûler le carbone, en faisant fondre le métal.

On ne connaît aucune combinaison de cuivre avec l'hydrogène.

Le cuivre s'unit au *silicium*, quand on réduit ces deux corps ensemble.

Alliages de cuivre. Plusieurs alliages de cuivre sont de la plus

(1) J'ai vu un canif de phosphure de cuivre, que *Helwig* et *Hjelm* avaient fait faire; il avait la couleur du cuivre, mais peu à peu il noircissait à l'air.

haute importance dans l'économie domestique et dans les arts.

Les combinaisons de ce métal avec les radicaux des alcalis et des terres sont encore inconnues.

Le cuivre et le *sélénium* s'unissent avec un phénomène de lumière semblable à celui qui accompagne la combinaison du cuivre avec le soufre. Le composé qui en résulte fond bien au-dessous du rouge. Il est d'un gris d'acier foncé, sa cassure est compacte, et il ressemble, quant à l'aspect, au sulfure cuivreux. Soumis au grillage, il se décompose difficilement, donne d'abord beaucoup de sélénium, puis s'altère lentement, et laisse, même après une longue calcination, une masse métallique non malléable, dont la cassure est d'un gris foncé. Le séléniure de cuivre se trouve dans la nature; on l'a rencontré dans la mine de cuivre de Skrickerum, en Simåland, et au Hartz. Quand on précipite un sel cuivrique par le gaz séléniure hydrique, on obtient un composé qui renferme deux fois autant de sélénium que le séléniure précédent. Il est noir, devient gris par la dessiccation; et lorsqu'on le raye, il donne un trait métallique gris. Soumis à la distillation, il abandonne la moitié du sélénium, et laisse le séléniure précédent.

Le cuivre se combine avec l'*arsenic*, mais il ne retient pas ce métal, dont la plus grande partie se volatilise. On obtient cet alliage en jetant de l'arsenic sur du cuivre chauffé au rouge, ou bien en chauffant un mélange d'acide arsénieux, de charbon en poudre et de tournure en cuivre, sous un flux de verre. L'arséniure qui en résulte est blanc, cassant, et se ternit à l'air. Quand on le calcine longtemps à l'air libre, la plus grande partie de l'arsenic se volatilise, et le cuivre devient plus malléable; cependant le résidu conserve encore une teinte jaunâtre.

Parties égales de cuivre et d'*argent* donnent un alliage jaune, semblable au laiton; cet alliage prend, par l'addition de deux pour cent d'arsenic, une couleur blanche et argentine, sans perdre sa ductilité. Cinq pour cent d'arsenic le rendent cassant.

Le cuivre forme avec le *molybdène* un alliage rouge pâle, qui est un peu ductile quand ce dernier métal ne prédomine pas.

La combinaison du cuivre avec le *tungstène* se présente sous forme d'une masse poreuse, de couleur brune foncée, qui est peu malléable.

On n'a pas pu l'allier au *titane*.

Il est facile de l'unir, par la fusion, à l'*antimoine*; l'alliage est

d'un rouge pâle quand le dernier de ces métaux y est en faible quantité. Parties égales de cuivre et d'antimoine forment une masse métallique cassante, dont la couleur est violette.

En traitant de l'*or*, du *platine* et de l'*argent*, j'ai décrit les alliages de chacun de ces métaux avec le cuivre.

Une partie d'*iridium* forme, avec quatre parties de cuivre, un alliage malléable, d'un rouge pâle. L'addition de $\frac{1}{8}$ de zinc lui donne une grande ressemblance avec l'argent, et le rend susceptible d'un beau poli.

Le cuivre s'unit très-difficilement au *mercure*. Pour se procurer un amalgame de cuivre, on précipite une dissolution de cuivre par le zinc, et on lave bien le précipité; ou bien on réduit l'oxyde cuivrique par le gaz hydrogène, et l'on verse quelques gouttes de nitrate mercureux sur le métal réduit, qui passe alors à l'état d'amalgame; on le broie ensuite avec trois fois son poids de mercure, et on chauffe le mélange dans un creuset. L'amalgame est d'un rouge clair. *Runge* a découvert un phénomène d'amalgamation fort singulier : On verse de l'eau sur du mercure placé dans un verre, on y ajoute quelques gouttes d'acide nitrique, de manière que le mercure ne puisse être attaqué; on y ajoute un petit fragment de sulfate cuivrique de la grosseur d'un grain de froment, et l'on introduit dans la liqueur un fil de fer jusqu'à ce qu'il touche le mercure. Au moment où le mercure se trouve en contact avec le fer, le petit fragment de sel bleu entre en mouvement et s'agite à la surface du mercure, jusqu'à ce qu'il n'en reste plus rien. Dès qu'on retire le fil de fer, le mouvement cesse aussitôt; et celui-ci recommence, quand on introduit de nouveau le fil jusqu'au mercure. Par le courant électrique qui s'établit entre le fer et le mercure, le sel cuivrique qui touche au mercure est réduit, et le métal s'amalgame : le sel change de place, et se porte sur une couche de mercure moins chargée de cuivre, par suite de la répulsion existant entre l'amalgame qui se forme et celui qui est déjà formé, et qui, en raison de sa légèreté, reste à sa surface. Cette expérience ne réussit avec aucun autre acide qu'avec l'acide nitrique, dont il faut employer si peu, que *Runge* voit là un moyen convenable de déceler de très-petites quantités de cet acide dans une liqueur.

Je parlerai, à l'histoire du *zinc* et de l'*étain*, des alliages que ces métaux forment avec le cuivre, et qui constituent le laiton, le

bronze, et le métal des cloches et des canons. Ici, je dirai seulement quelques mots de l'*étamage* qu'on donne aux ustensiles en cuivre. On nettoie bien avec du sable fin le côté intérieur du vase de cuivre, de manière à rendre la surface parfaitement nette; on frotte ensuite celle-ci avec une dissolution concentrée de sel ammoniac, et on la saupoudre avec de la résine, ou bien on emploie ces deux moyens à la fois; puis on expose le vase au feu, de manière à ce qu'il acquière sur tous les points une température égale ou un peu supérieure à celle de l'étain fondant. Le sel ammoniac sert à dissoudre l'acide cuivreux qui se forme, et la résine est ajoutée pour le réduire. Quand le métal est assez chaud, on verse dessus de l'étain fondu, que l'on étend à la surface avec un linge grossier, jusqu'à ce qu'elle soit couverte partout d'une légère couche d'étain; on enlève ensuite l'excès d'étain, soit en le versant hors du vase, soit en l'essuyant. Cette opération est si simple, et il est si important qu'elle soit pratiquée de temps à autre sur les ustensiles de cuisine, que, dans ces derniers temps, on a commencé à la faire exécuter par les domestiques.

On connaît les usages presque innombrables du cuivre dans l'économie domestique et dans les arts. Ses oxydes et ses sels colorés sont employés en peinture, en pharmacie et en médecine. Ils sont astringents et fortifiants; à forte dose, ils excitent des vomissements, et, pris en plus grande quantité encore, ils exercent une action toxique sur l'économie animale, occasionnent des coliques, des vomissements, la diarrhée, etc. La meilleure manière de combattre ces accidents consiste à faire avaler au malade une grande quantité d'eau très-sucrée. L'action du sucre est si énergique, que, d'après les expériences d'*Orfila*, une dose de vert-de-gris, qui tuerait un chien dans l'espace de deux heures, ne lui cause aucun mal quand on la lui fait prendre mêlée avec beaucoup de sucre. *Duval* injecta dans l'estomac d'un chien 62 grammes de vert-de-gris dissous dans du vinaigre, et, après quelques minutes, 125 grammes de sirop de sucre; dans l'intervalle d'une demi-heure, il lui administra encore deux fois la même dose de sirop. Les symptômes d'empoisonnement, qui s'étaient manifestés d'abord, cessèrent, et le chien conserva la santé. A l'extérieur, les préparations de cuivre produisent un effet astringent, lorsqu'on les emploie en petite dose, tandis qu'en plus grande quantité elles sont irritantes, ou même corrosives. On

se sert dans les officines du sulfate, de l'acétate et du sousacétate cuivriques, ainsi que du soussulfate double cuivrique et ammoniac.

10. *Bismuth* (bismuthum).

Le bismuth était déjà connu des anciens, qui le confondaient souvent avec le plomb et l'étain. *Stahl* et *Dufay* montrèrent les premiers que c'est un métal particulier, bien distinct de tous les autres. On le trouve presque toujours à l'état natif; plus rarement la nature nous l'offre combiné avec du soufre, avec du tellure, ou avec de l'oxygène,

On extrait le métal des minerais de bismuth natif, par une simple liquation, surtout en Saxe. Le minerai broyé est introduit dans des tuyaux d'argile, inclinés et pratiqués dans les parois d'un fourneau particulier, et on l'y chauffe jusqu'au rouge; à mesure que le bismuth fond, il s'écoule, et est reçu dans des poêlons de fer (1). Le bismuth est, sans autre préparation, versé dans le commerce à un prix qui n'est pas très-élevé, comparativement à sa rareté dans la nature. Dans cet état, il n'est cependant pas pur, car il renferme du fer, de l'arsenic, et peut-être d'autres métaux encore. Pour le purifier, on le dissout dans l'acide nitrique; on mêle la dissolution limpide avec de l'eau, qui précipite le bismuth et retient les autres métaux; on dessèche le précipité, on le mêle avec un peu de flux noir, et on le réduit à une douce chaleur dans un creuset, au fond duquel le métal se réunit en un culot. *Chaudet* indique la méthode suivante: On fond le bismuth du commerce dans un test ou dans une coupelle semblable à celles qu'on emploie ordinairement pour la coupellation de l'argent; le métal s'oxyde, et est absorbé par le test. En mêlant ensuite la masse du test avec deux parties de flux noir, et chauffant le mélange, le bismuth se réduit. En répétant encore une fois la même opération, on obtient du bismuth assez pur.

Le bismuth est blanc, et tire un peu sur le rouge. Il a beaucoup d'éclat et une texture cristalline feuilletée. Il est cassant, et facile

(1) En 1770, quand on cherchait à découvrir des métaux à Gregersklack, près du Bispsberg, dans la province de Dalarne, et qu'on appliqua du feu à la roche pour la faire éclater, il s'en écoula une quantité considérable de bismuth fondu. Depuis, on a cherché ce métal dans le même endroit; mais on n'en a trouvé que quelques échantillons.

à pulvériser. Cependant on prétend qu'à l'état de pureté parfaite il jouit d'une certaine flexibilité. Un lingot de bismuth, ayant $\frac{1}{10}$ de pouce (environ 3 millimètres) de diamètre, supporte, d'après *Muschenbroeck*, un poids d'environ 40 livres (20 kilogr.). Ce métal a beaucoup de tendance à cristalliser. On n'a qu'à en faire fondre $\frac{1}{2}$ ou un kilogramme, à le laisser refroidir jusqu'à ce que la surface soit solidifiée, et à verser la partie liquide, pour voir la paroi interne du creuset tapissée de beaux cristaux cubiques ou de cristallisations scaliformes et pyramidales, qui ressemblent parfaitement à celles du sel marin (1). La forme primitive du bismuth, comme celle de la plupart des métaux, est l'octaèdre régulier. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,03084; d'après *Dulong* et *Petit*, = 0,0288. Son poids spécifique est de 9,83; mais, en martelant le métal avec précaution, on peut en porter le poids spécifique jusqu'à 9,8827. D'après les expériences de *Scheerer* et *Marchand*, le poids spécifique du bismuth pur est de 9,799, et celui du commerce, de 9,783. Ces chimistes ont constaté que le bismuth perd en densité par une forte pression; ils assurent qu'un fragment de bismuth pur acquiert, par une pression de 50,000 kilogrammes, un poids spécifique = 9,779; par une pression de 75,000 kilogrammes, = 9,655; et par une pression de 100,000 kilogrammes, = 9,556. Ce phénomène anormal doit probablement être attribué aux ruptures internes par lesquelles le métal, cédant à la pression, s'étend dans le sens transversal opposé, ou en plus forte proportion dans le sens de la largeur. Il est plus fusible que le plomb, et fond, d'après *Creighton*, à + 246 degrés. Une fois fondu, il se refroidit

(1) Les matières étrangères contenues dans le bismuth du commerce s'opposent à sa cristallisation. Il importe surtout de détruire l'arsenic dans le bismuth. C'est pourquoi *Quesneville* indique le moyen suivant pour l'obtenir en cristaux d'une beauté et d'un volume remarquables : On le maintient pendant quelque temps, le mieux pendant des heures entières, en fusion avec une petite quantité de nitre, et à une température telle que ce sel dégage lentement du gaz oxygène. Lorsqu'une petite quantité du métal, essayée à part, se colore à la surface en vert ou en jaune d'or par l'agitation, la fusion a été prolongée suffisamment; mais tant que la surface devient rouge, violette ou bleue, il faut continuer la fusion. Ensuite on verse le métal dans un creuset qu'on a fait chauffer préalablement, et on le couvre avec une plaque mince en tôle, sur laquelle on met de la braise, pour empêcher que le bismuth ne se solidifie trop promptement à la surface. Dès qu'une grande partie du métal s'est solidifiée, on pratique, au moyen d'un charbon ardent, un trou du côté du contour de la surface, et on décante la portion encore liquide. Dans le creuset se trouvent des cristaux d'une beauté extraordinaire, souvent de la longueur de 27 millimètres, et irisés des plus belles couleurs.

jusqu'à $+242\frac{1}{4}$ degrés, avant de se solidifier. D'après *Rudberg*, il se congèle à $+264$ degrés. Ces différences tiennent indubitablement à ce que les échelles thermométriques n'étaient pas exactement calibrées. Le bismuth jouit comme l'eau de la propriété de se dilater très-fortement au moment de la congélation, de sorte que la masse intérieure encore liquide, mais sur le point de se figer, perce la croûte extérieure déjà solidifiée, et sort en partie pour se congeler. *Marx* explique ce phénomène, en admettant que le bismuth est à son maximum de densité à un ou quelques degrés au-dessus du point de cristallisation, et qu'il se dilate de nouveau par le refroidissement au-dessous de cette température. C'est pourquoi le bismuth brise les vases dans lesquels il se congèle, comme le fait l'eau en se solidifiant. Dans l'expérience qu'il a faite pour déterminer la quantité du bismuth éliminé lors de la congélation, *Marx* croit avoir trouvé que cette quantité est de $\frac{1}{53}$. A une haute température, le bismuth se volatilise, et on peut le distiller en vases clos; il se sublime alors en cristaux feuilletés.

Suivant *de Bonsdorff*, le bismuth se conserve intact dans l'air, tant sec qu'humide, et chargé ou non d'acide carbonique. Mais il ne tarde pas à s'altérer dans l'air qui contient un peu de sulfide hydrique. Lorsqu'on le laisse longtemps séjourner dans l'eau exempte d'acide carbonique, il se forme d'abord un hydrate floconneux, puis on voit se déposer çà et là, à la surface du métal, quelques petits cristaux d'un jaune clair; mais ceci exige beaucoup de temps. Si l'acide carbonique a accès, il se produit en même temps des paillettes de carbonate bismuthique. Au bout de quelques mois, la surface du métal devient d'un bleu violet et enfin bleu. Cette coloration s'effectue plus facilement encore en vase clos, si l'eau qui s'y trouve contient de l'air. Au bout d'un an, la partie bleue est devenue d'un gris brun, et montre des indices de cristallisation. *De Bonsdorff* pense que c'est là de l'oxyde bismutheux. *Andrews* a constaté que lorsqu'on plonge un morceau de bismuth dans de l'acide nitrique de 1,4 poids spécifique, et qu'on le touche avec une lame de platine au moment où le bismuth commence à se dissoudre avec violence, la dissolution s'interrompt, et ne recommence que lorsqu'on retire le platine; mais le bismuth se recouvre alors d'une pellicule noire. Le contact du platine paraît placer le bismuth dans l'état électrochimique modifié, que j'ai indiqué dans le t. 1, p. 109; l'affinité du métal pour

l'oxygène est par là tellement diminuée, qu'il ne se forme que de l'oxyde bismutheux, ou le nitrate de cette base. L'oxyde de bismuth peut être réduit de ses dissolutions par l'acide sulfureux à la température de l'ébullition de la liqueur.

Le poids atomique du bismuth est de 1330,377, et se représente par =Bi . Sa combinaison avec d'autres corps s'effectue de préférence en atomes doubles. Bi pèse 2660,754. Primitivement on supposait le poids atomique =886,918 , car on admettait que l'oxyde de bismuth se compose de 1 atome de métal et 1 atome d'oxygène. Mais une connaissance plus approfondie des combinaisons de ce métal a fait voir que cette supposition n'était pas exacte.

Le bismuth a trois degrés d'oxydation connus; il suit, dans sa série d'oxydes, l'antimoine, avec lequel il a, du reste, beaucoup d'analogie.

1. *L'oxyde bismutheux* se forme en petite quantité à la surface du bismuth, lorsqu'on maintient ce dernier longtemps à une température qui ne dépasse guère le point de fusion; le métal se recouvre alors d'une pellicule noire. De plus, il se forme autour du pôle négatif d'un appareil hydroélectrique excessivement faible, lorsque le pôle négatif plonge dans une dissolution de nitrate bismuthique. D'après *Vogel*, on l'obtient en faisant digérer du sous-nitrate bismuthique dans des vaisseaux clos, avec un excès de chlorure stanneux. Il se forme alors une poudre noire comme du charbon, qu'on doit laver à l'eau bouillante et dessécher dans le vide. Il est susceptible de prendre feu, et il se convertit en oxyde bismuthique, en brûlant à peu près comme de l'amadou. Il est soluble, à chaud, dans l'acide chlorhydrique. L'acide nitrique dilué le décompose en oxyde qui se dissout, et en bismuth métallique qui reste sous la forme d'une poudre grise. L'oxyde bismutheux, ainsi préparé, contient toujours un peu d'étain, dont il ne saurait être débarrassé.

2. *Oxyde bismuthique*. Il s'obtient par la voie sèche, quand on chauffe le bismuth jusqu'au rouge blanc : le métal prend feu et brûle avec une petite flamme bleue, à peine sensible; réduit à l'état de gaz, il s'oxyde; l'oxyde bismuthique ainsi formé se répand semblable à un produit de sublimation. Le bismuth n'est oxydé, à aucune température, par les vapeurs d'eau. Le meilleur moyen pour se procurer de l'oxyde bismuthique consiste à dissoudre

le métal dans l'acide nitrique, à précipiter la dissolution par l'eau, et à calciner le précipité. L'oxyde qu'on obtient ainsi est d'un jaune de paille, et se fond, à une forte chaleur, en un verre opaque, brun foncé ou noir; ce verre devient, pendant le refroidissement, moins opaque, et finit par devenir jaune; quand on le fait fondre avec la silice, l'alumine ou les oxydes métalliques, il les dissout facilement. Le poids spécifique de l'oxyde fondu est de 8,211. L'oxyde précipité par l'eau retient de l'acide nitrique. La potasse et la soude caustique l'en débarrassent, et le convertissent en hydrate pur. Si le bismuth, qui a servi à la préparation du sel, est arsénifère, comme cela arrive quelquefois, on pourra, suivant *Wittstein*, éliminer l'arsenic de l'hydrate, en faisant bouillir celui-ci avec l'alcali caustique. Il n'est pas soluble dans un excès de potasse caustique; le carbonate ammoniac le dissout en petite quantité.

L'oxyde bismuthique, d'après l'analyse de *Lagerhjelm*, se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Bismuth.....	89,87	2
Oxygène.....	10,13	3

Poids atomique, = 2960,754 ; formule, = BiO^3 ou Bi . C'est une base faible, qui peut, il est vrai, former des sels neutres; mais, en général, ces sels sont facilement décomposés par l'eau en acide libre, qui se dissout, et en un sel basique, qui reste insoluble.

3. *Acide bismuthique*. Déjà *Bucholz* et *Brandes* avaient trouvé que le bismuth possède un degré d'oxydation plus élevé que le précédent : ils avaient observé que l'un des oxydes produits, traité par l'acide chlorhydrique, donne naissance à un dégagement de chlore; mais ils ne donnèrent aucune suite à cette observation. *Aug. Stromeyer* chercha, en 1832, à approfondir davantage ce sujet; il essaya plusieurs méthodes pour combiner l'oxyde bismuthique avec une plus forte proportion d'oxygène. L'expérience ne réussit point avec le suroxyde hydrique : ce corps est détruit catalytiquement par l'oxyde bismuthique, sans que celui-ci s'unisse à une plus grande quantité d'oxygène. Mais, d'un autre côté, il constata que l'oxyde bismuthique calciné, bien divisé et bouilli avec du chlorite sodique, prend une couleur foncée, et devient à la fin d'un brun noir. Cette expérience réussit moins bien avec l'oxyde hydraté, parce que la combinaison de l'oxyde avec l'eau

est assez forte pour entraver l'union avec l'oxygène. L'oxyde noir ainsi obtenu contenait cependant de l'oxyde encore non altéré, que le chimiste cité essaya d'enlever à l'aide de l'acide nitrique, étendu de neuf fois son poids d'eau. Il analysa ensuite cet oxyde lavé et desséché : il y trouva 95,18 parties d'oxyde bismuthique, combiné avec 4,82 parties d'oxygène. Comme ce rapport fit voir que dans l'oxyde le plus élevé le métal est combiné avec une fois et demie plus d'oxygène que dans l'oxyde ordinaire, on fut porté à adopter de nouveau le poids atomique = 886,918, qu'on avait rejeté. *Jaquelain*, qui reprit, en 1837, l'examen de cet oxyde, constata qu'il y a de la potasse, et que, par conséquent, les nombres trouvés par *Stromeyer* devaient être inexacts; enfin *Arppe* montra, en 1841, que cet oxyde renferme aussi du chloré ou de l'acide chloreux. Les recherches qu'*Arppe* a faites sur les oxydes supérieurs du bismuth, ont contribué à répandre des notions plus exactes sur ce sujet.

D'après les expériences d'*Arppe*, l'acide bismuthique s'obtient de la manière suivante : On verse goutte à goutte une solution de nitrate bismuthique dans une lessive de potasse caustique : il se précipite de l'hydrate d'oxyde bismuthique très-divisé. Ce dernier, complètement précipité, est bouilli avec l'excès d'hydrate potassique, puis bien lavé, et mêlé, encore humide, avec une solution chaude et concentrée d'hydrate potassique, de manière à déposer des cristaux par le refroidissement. Dans ce mélange chaud on fait arriver du gaz chlore, qui est aussitôt absorbé avec dégagement de chaleur. Si cette opération s'effectue promptement, on obtient en très-peu de temps une masse d'un très-beau rouge de sang. La liqueur éclaircie est également colorée en rouge. La masse rouge non dissoute est dépouillée des eaux-mères par le lavage; mais il est impossible d'enlever ainsi tout l'alcali, car le liquide qui passe est alcalin, même après que le lavage a été continué pendant une semaine. Le corps rouge renferme, en outre, de l'acide chloreux. Lorsqu'on le fait digérer à une douce chaleur avec de l'acide nitrique étendu, il se dégage de l'acide chloreux, tandis que la potasse se combine avec l'acide nitrique. La partie non dissoute est un corps rouge foncé, formé d'oxyde de bismuth et d'acide bismuthique. En le lavant et le faisant digérer avec l'acide nitrique assez fort pour dissoudre de l'oxyde de bismuth, on enlève l'oxyde bismuthique, tandis que l'acide bismuthique reste;

celui-ci, lavé et desséché, constitue l'acide bismuth hydraté.

Il a l'aspect d'une poudre rouge clair qui, chauffée encore au-dessous de $+130^{\circ}$, perd son eau et devient brune. Chauffé au delà de cette température, il dégage de l'oxygène; pendant sa décomposition, il change plusieurs fois de couleur : il se forme des composés définis d'oxyde et d'acide bismuthiques, qui, pour se décomposer, exigent successivement une température plus élevée. Il reste à la fin de l'oxyde jaune.

L'acide bismuthique hydraté est décomposé par l'acide sulfurique : il se dégage de l'oxygène, et il se produit du sulfate bismuthique. L'eau saturée d'acide sulfureux ne l'attaque pas. L'acide nitrique étendu ne le dissout ni ne le décompose; mais en le laissant longtemps en contact avec cet acide, on le convertit en une modification isomérique, par laquelle l'acide bismuthique jaunît. L'acide nitrique concentré le décompose partiellement : il se dégage de l'oxygène, et il se forme du nitrate bismuthique. Mais une partie de l'acide bismuthique passe à la modification jaune, et reste sans se dissoudre. Traité par l'acide nitrique à chaud, l'acide bismuthique hydraté se décompose complètement et se dissout, ce qui cependant ne s'effectue que très-difficilement. L'acide bismuthique brun anhydre, traité par l'acide nitrique, devient vert. Par l'action de l'acide chlorhydrique, il se change en chlorure de bismuth, avec dégagement de chlore. L'acide bismuthique rouge hydraté, tenu en suspension dans l'eau où l'on fait passer un courant de chlore, se décompose également, et il reste du chlorure de bismuth basique non dissous. Il se dissout en petite quantité dans la potasse caustique; la solution est rouge. Lorsqu'on étend cette solution d'eau, il se précipite du surbismuthate potassique sous forme de flocons rose pâle, sans que l'acide soit ainsi complètement séparé. Ces flocons, restant dans la liqueur, dégagent lentement du gaz oxygène, et se transforment en bismuthate bismuthique brun. Cette transformation est rapide lorsqu'on chauffe la liqueur, ou lorsqu'on fait bouillir l'acide bismuthique avec une lessive de potasse. Au reste, l'acide bismuthique se combine le mieux avec la potasse au moment de sa formation, soit qu'on fasse bouillir le chlorure potassique avec un excès de potasse et d'oxyde bismuthique, soit qu'on mêle l'oxyde bismuthique avec une lessive de potasse concentrée, et qu'on y fasse arriver du gaz chlore. La dissolution est rouge, et d'autant plus foncée qu'elle est

plus riche en acide bismuthique. Soumise à l'évaporation, elle laisse une masse saline rouge. Par la concentration de la liqueur, et surtout pendant le refroidissement, il se dépose un sel floconneux blanc, soluble dans l'eau; ce sel renferme du bismuthate potassique, mais il se décompose facilement en donnant naissance à du bismuthate bismuthique brun. Le sel incolore paraît être une combinaison de l'acide bismuthique à l'état jaune, avec de la potasse. On obtient un sel analogue en dissolution dans l'eau, en faisant fondre du chlorate potassique avec de l'hydrate de potasse, et en y projetant de l'oxyde bismuthique par petites portions successives: ce dernier se suroxyde aussitôt et se dissout. En traitant ensuite la masse saline refroidie par l'eau, on obtient une dissolution incolore de bismuthate potassique, pendant qu'il se sépare un bismuthate bismuthique jaune, dont il sera question plus bas.

D'après une analyse d'*Arppe*, l'acide bismuthique se compose de:

	Centièmes.	Atomes.
Bismuth.....	84,181	2
Oxygène.....	15,819	5

Poids atomique, = 3160,754; formule, = BiO^s ou $\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$.

L'acide hydraté rouge contient 3,42 pour cent d'eau, et correspond à la formule $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$.

Arppe prépara l'acide hydraté jaune en mêlant une solution aqueuse très-étendue d'acide hypochloreux avec de l'hydrate potassique ajouté en léger excès, et y versant goutte à goutte une solution de nitrate bismuthique. L'acide qui se précipite est d'un jaune clair, mais il se décompose facilement; c'est pourquoi il faut le laver à l'eau froide, le presser et le dessécher, sans le secours de la chaleur, sur l'acide sulfurique. Par l'analyse, *Arppe* trouva 82,71 pour cent de bismuth, 15,54 pour cent d'oxyde, et 1,75 pour cent d'eau; de là la formule = $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$. Selon ce même chimiste, l'acide en question, traité par l'acide nitrique, passe à la modification rouge, et colore ainsi l'acide nitrique en rouge clair. Cependant, dans cet état, il est très-facile à décomposer, et il ne tarde pas à donner un résidu vert ou vert brun, très-peu soluble dans l'acide nitrique.

Bismuthate bismuthique. L'acide bismuthique s'unit en plusieurs proportions à l'oxyde bismuthique, et donne naissance à des composés diversement colorés.

1. J'ai déjà dit qu'en préparant l'acide bismuthique avec l'oxyde, la potasse et le chloré, on obtient une masse rouge de sang qui, lavée à l'eau et traitée quelque temps par l'acide nitrique pour détruire le chlorite potassique qui s'y trouve, devient rouge foncé. D'après l'analyse d'*Arppe*, il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Bismuth.....	81,835	8
Oxygène.....	13,841	18
Eau.....	4,324	5

Formule, $\equiv \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}^{\text{III}} + 5\text{H}$. Le produit vert, qui s'obtient en traitant l'acide bismuthique anhydre par l'acide nitrique, a, d'après une analyse d'*Arppe*, la même composition que celle qui vient d'être indiquée; mais il est anhydre. On l'obtient encore dans plusieurs autres cas; mais il prend naissance dans des conditions assez inexactement déterminées, de sorte qu'on ne l'obtient pas aussi sûrement qu'on le voudrait. Lorsque *Arppe* fit fondre l'oxyde bismuthique avec du chlorite et de l'hydrate potassiques, et dissoudre ensuite la masse dans l'eau, il obtint au fond un corps très-peu cristallisable et insoluble, qu'il ne décrit pas, tandis que la liqueur contenait en suspension une poudre jaune légère. Cette poudre, déposée et lavée, fut soumise à l'analyse. Cette analyse donna aussi la formule $\equiv \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}^{\text{III}}$; mais l'acide s'y trouve dans la modification jaune.

2. Lorsqu'on mêle le chlorite potassique avec de l'hydrate de potasse, et qu'on y verse une solution de nitrate bismuthique en quantité suffisante pour que la potasse ne soit pas saturée, ni tout l'acide chloré décomposé, on obtient un précipité jaune; ce précipité est bien lavé et traité, sans dessiccation préalable, avec une liqueur qu'on prépare en saturant une solution aqueuse d'acide hypochloreux par la potasse caustique; on ajoute celle-ci jusqu'à ce qu'il se manifeste une réaction faiblement alcaline, mais sensible. On continue la digestion jusqu'à ce que le précipité bismuthique soit devenu brun comme le peroxyde plombique. Pour bien s'assurer si le tout s'est transformé en ce corps brun, le meilleur moyen consiste à le faire digérer encore une fois avec une nouvelle portion de la même liqueur, et à le bien laver ensuite à l'eau bouillante, ce qui se fait assez lentement.

Après la dessiccation, il forme une poudre brune foncée qui,

par son aspect, ressemble beaucoup à l'acide bismuthique anhydre; mais il renferme de l'eau chimiquement combinée; celle-ci y est opiniâtrément retenue, et, d'après les expériences d'*Arppe*, elle exige, pour être expulsée, que le composé pulvérulent soit, pendant plusieurs heures, exposé à un courant d'air sec à $\mp 150^{\circ}$; il ne perd ainsi rien de son oxygène. Quant à ses propriétés, il se distingue de l'acide bismuthique en ce qu'il n'est pas verdi par l'acide nitrique, qui ne l'attaque que difficilement, et en ce que, en ajoutant à son mélange avec l'acide nitrique quelques gouttes d'une solution de nitrate argenteux, on obtient une vive effervescence et une coloration brune de la liqueur. La liqueur se décolore par une addition d'ammoniaque, ou par la dilution, la chaleur et l'évaporation dans le vide. L'acide nitrique concentré enlève au composé brun l'oxyde bismuthique qu'il dissout, et laisse l'acide bismuthique à l'état jaune. Après l'avoir longtemps fait digérer avec l'acide nitrique étendu, on obtient d'abord l'acide bismuthique jaune, qui se change insensiblement en bismuthate bismuthique vert. Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent facilement.

Frémy, qui obtient également le même composé, le prépare de la manière suivante: On mêle de l'oxyde bismuthique avec de la soude caustique sèche, et on chauffe le mélange au contact de l'air: le premier se suroxyde et se dissout dans l'alcali. On traite ensuite la masse saline par une solution d'hydrate sodique, et on fait bouillir le tout: l'oxyde brun se sépare. Celui-ci est épuisé par l'eau, puis traité par l'acide nitrique pour enlever la soude; enfin il est bien lavé et desséché. D'après ce qui a été dit précédemment, il se produit, dans cette expérience, du bismuthate potassique; l'acide bismuthique de ce sel perd une partie de son oxygène par l'ébullition avec la lessive sodique, et se convertit en ce composé d'oxyde et d'acide bismuthique dont il s'agit. *Frémy* explique l'action autrement: il appelle le corps brun *acide bismuthique*, et il croit que ce corps perd par l'ébullition avec la lessive de soude la propriété de rester uni à l'eau chimiquement combinée; il devrait aussi perdre par là la faculté de s'unir à l'alcali.

D'après les analyses concordantes d'*Arppe* et de *Frémy*, l'oxyde brun foncé anhydre se compose de :

	Centièmes.	Atomes.*
Bismuth.....	86,931	2 ou 4
Oxygène.....	13,069	4 ou 8
		35.

Les expériences d'*Arppe* démontrent qu'il se décompose par l'acide nitrique en oxyde et en acide. On ne peut donc pas le considérer comme un oxyde constant; il se compose, comme la combinaison correspondante de l'antimoine, de 1 atome d'oxyde et de 1 atome d'acide, ou de :

	Centièmes.	Atomes.
Oxyde bismuthique. .	48,376	1
Acide bismuthique. . .	51,624	1

Poids atomique, = 6121,518; formule, = $\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$.

L'acide bismuthique hydraté jaune, préparé d'après la méthode ci-dessus indiquée, lorsqu'on le fait bouillir avec la liqueur alcaline d'où il a été précipité, se décompose et devient enfin brun de foie, ressemblant tout à fait à l'oxyde manganoso-manganique. On peut facilement enlever par le lavage un résidu d'alcali, d'acide hypochloreux et d'acide nitrique; mais il y reste avec opiniâtreté une partie d'eau. A l'aide de la chaleur, il se dissout facilement et sans résidu dans l'acide nitrique. Il se dissout également bien dans les acides sulfurique et chlorhydrique. Par l'ébullition avec le chlorite alcalin contenant un excès d'alcali, il se change dans la combinaison précédente. D'après *Arppe*, il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Bismuth.	88,375	8
Oxygène.	11,625	14

Ceci correspond à 3 atomes d'oxyde et à 1 atome d'acide bismuthique, = $\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$.

Arppe a décrit et analysé encore quelques autres combinaisons intermédiaires entre l'acide et l'oxyde; mais les résultats qu'il a obtenus semblent dénoter des mélanges avec le corps précédent ou avec l'acide à l'état d'hydrate. *Arppe* calcule, d'après cela, le poids atomique du bismuth = 886,918; il est ainsi arrivé, pour ce qui concerne les corps qu'il a analysés, à des idées différentes de celles que j'avais jusqu'ici émises sur la composition de ces corps.

Sulfures de bismuth. Le bismuth et le soufre, bien mêlés et chauffés ensemble, se combinent facilement et avec production de lumière; et le sulfure de bismuth peut être fondu en toutes proportions avec le bismuth. Nous n'en connaissons encore que deux combinaisons bien déterminées.

1. *Sulfure bismutheux*. Il fut découvert en 1834 par *Mather*, qui l'obtint en faisant fondre ensemble du bismuth et du soufre, et chauffant ensuite la masse jusqu'au rouge blanc dans un creuset couvert; le sulfure bismutheux restait au fond. Il existe dans le règne minéral près de Gregersklack, au pied du Bipsberg, et donna l'occasion de parler du bismuth fondu dans la note de la p. 539. D'après *Wertheim*, on l'obtient cristallisé en faisant fondre ensemble des poids égaux de bismuth et de sulfure de bismuth, et abandonnant la masse liquéfiée à un refroidissement lent: le sulfure cristallise dans le métal encore liquide, qui peut être ainsi séparé des cristaux par décantation. Ces cristaux s'obtiennent facilement sous la forme régulière de prismes rectangulaires, et sont formés de :

	Centièmes.	Atomes.
Bismuth.	86,865	2
Soufre.	13,135	2

Poids atomique, = 3063,084 ; formule, = BiS^2 ou $\overset{2}{\text{Bi}}$. On ignore complètement si le sulfure bismutheux possède les propriétés d'une sulfobase.

2. *Sulfure bismuthique*. Le sulfure se rencontre dans le règne minéral. Ses cristaux appartiennent au système prismatique, ils ont un éclat métallique et une couleur d'un blanc d'étain. On obtient ce sulfure par la voie humide, en mêlant du bismuth en poudre avec le tiers de son poids de soufre, et faisant fondre le mélange. Le composé est gris et poreux; il est fusible, et en fondant il perd l'excès de soufre, qui se volatilise. La masse fondue a une cassure cristalline feuilletée. D'après *Marx*, elle se dilate d'un quart de son volume au moment où elle se solidifie. Son poids spécifique varie de 6,5 à 7,501.

On l'obtient par la voie humide, en faisant arriver du gaz sulfure hydrique dans la dissolution d'un sel de bismuth. La liqueur est brunie par les premières bulles de gaz qui y pénètrent, et il se forme un précipité noir de sulfure bismuthique.

Le sulfure bismuthique n'est pas seulement une sulfobase; c'est un sulfure qui se rencontre souvent dans le règne minéral en combinaison avec des sulfobases métalliques. On pourrait, sous ce rapport, l'appeler *sulfure bismutheux*. Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Bismuth.....	81,59	2
Soufre.....	18,41	3

Poids atomique, = 3264,249; formule, = BiS^3 ou Bi . On n'a pas encore examiné si le bismuth a un sulfure correspondant à l'acide bismuthique.

Phosphure bismuthique. Le bismuth a très-peu d'affinité pour le phosphore. Si l'on fait tomber du phosphore sur du bismuth fondu dans un matras de verre, le phosphore se sublime sans se combiner avec le métal, qui n'en retient que des traces. Si, au contraire, on fait arriver du gaz phosphore d'hydrogène dans une dissolution de nitrate bismuthique, il se précipite du phosphure de bismuth noir. Soumis à la distillation, ce phosphure abandonne tout le phosphore, et laisse du bismuth pour résidu.

Alliages de bismuth. Le bismuth s'unit facilement aux métaux; les alliages qui en résultent sont, en général, très-fusibles. Il se combine facilement avec les radicaux des alcalis. L'eau dissout le métal alcalin avec dégagement de gaz hydrogène, et laisse le bismuth pur à l'état pulvérulent. *Vauquelin* a trouvé qu'en calcinant le bismuth avec du bitartrate potassique, ainsi que je l'ai dit en parlant de l'antimoine, on obtient un alliage de bismuth et de *potassium*.

La combinaison avec le *sodium* s'obtient de la même manière. D'après *Marx*, un alliage fondu de bismuth et de sodium, formé de volumes à peu près égaux des deux métaux, se dilate beaucoup au moment de la solidification, propriété qu'il n'a pas trouvée à la combinaison du bismuth avec le potassium.

Le bismuth s'unit facilement au *sélénium*, avec un faible dégagement de lumière. L'alliage est liquide à la chaleur rouge, et doué d'une surface miroitante. Après le refroidissement, il se présente sous forme d'une masse brillante, de couleur blanche argentine, et dont la cassure est fortement cristalline.

Tellurure de bismuth. Il constitue un minéral qu'on trouve près de Schemnitz en Hongrie, et qui revêt souvent la forme cristalline. Il ressemble en général au sulfure de bismuth; c'est une combinaison de 1 atome de sesquisulfure bismuthique avec 2 atomes de sesquitellurure, = $\text{Bi} + 2\text{BiTe}^3$. Du reste, le bismuth et le tellure se laissent fondre ensemble dans toutes proportions.

Le bismuth n'a pas plus d'affinité pour l'*arsenic* que pour le phosphore: en soumettant l'alliage des deux métaux à l'action de

la chaleur, on peut en chasser l'arsenic, et, d'après *Bergman*, le résidu de bismuth fondu ne contient que $\frac{1}{15}$ d'arsenic. On obtient cet arsénure par la voie humide, quand on décompose un sel bismuthique par le gaz arsénure trihydrique; mais ce composé ne résiste pas à la distillation.

Le bismuth forme, avec le *tungstène*, une masse poreuse, cassante, d'un aspect demi-métallique et de couleur brunâtre.

Il s'allie en toutes proportions à l'*antimoine*. Un alliage d'une partie d'antimoine et $\frac{1}{2}$ ou plus de bismuth, se dilate au moment de la congélation, propriété dont l'antimoine ne jouit pas lorsqu'il est seul.

Le bismuth se combine avec l'*or*, le *platine*, le *palladium* et le *rhodium*. Ces alliages sont cassants. J'en ai déjà parlé en faisant l'histoire de chacun de ces métaux.

L'alliage d'*argent* et de bismuth est aigre; on a proposé de s'en servir à la place de l'alliage de plomb et d'argent, pour l'affinage de l'argent par la coupellation. *Chaulet* a trouvé que le bismuth est préférable au plomb, en ce qu'on peut l'employer en moins grande quantité, que son oxyde fondu est plus coulant et pénètre plus facilement dans la coupelle; enfin, que l'opération marche avec plus de rapidité. La quantité de bismuth nécessaire pour la coupellation, est à celle du plomb en sens inverse de leurs capacités de saturation, c'est-à-dire : 7,7 : 11,2. Avec cette donnée on peut calculer la proportion de bismuth d'après celle de plomb; mais le bismuth, indépendamment de son prix plus élevé, a l'inconvénient d'entrer en ébullition et de rocher, quand la coupellation exige une forte chaleur. Souvent l'argent, coupellé par ce moyen, ne prend pas la forme d'un bouton arrondi, et il n'est pas rare qu'il adhère à la coupelle, dont la couleur est beaucoup plus foncée que quand on s'est servi de plomb. En extrayant l'argent de la galène qui se trouve dans la mine de cuivre de Fahlun, il est arrivé quelquefois que l'argent se solidifiait vers la fin de l'opération, et produisait une excroissance dont la forme se rapprochait de celle du chou-fleur, et qu'on était obligé de coupeller avec une nouvelle quantité de plomb : on a remarqué que, dans ce cas, il pénétrait aussi de l'argent dans la coupelle. Ayant examiné un échantillon d'argent ainsi solidifié, j'ai trouvé qu'il contenait du bismuth.

Le bismuth forme, avec le *mercure*, un amalgame très-liquide.

Quand on fait fondre du bismuth avec un poids égal de mercure, et qu'on laisse lentement refroidir le mélange, on obtient des cristaux octaédriques. On n'a pas examiné si ces cristaux sont du bismuth seul, ou un amalgame de bismuth.

Le bismuth donne, avec le *cuivre*, un alliage rouge, pâle et cassant.

On emploie le bismuth dans les arts pour préparer différents alliages fusibles, dont on se sert pour souder ou pour prendre des empreintes; en médecine, on emploie le sousnitrate et le carbonate bismuthique comme de puissants vermifuges et antispasmodiques.

II. *Étain* (stannum).

L'étain est un des métaux les plus anciennement connus. Il en est déjà fait mention dans les livres de Moïse. Il n'est pas universellement répandu. On le tire principalement en Europe de l'Angleterre, de la Saxe et de la Bohême; en Asie, de la presqu'île de Malacca et de l'île de Banca; en Amérique, du Mexique et du Chili.

C'est Malacca qui fournit l'étain le plus pur; c'est Cornouailles, en Angleterre, qui en produit le plus. On l'a trouvé aussi en Suède, mais en si petite quantité qu'il ne fournit que des échantillons pour les collections de minéralogie.

L'étain ne se trouve pas à l'état natif; on ne le rencontre non plus que rarement en combinaison avec le soufre. Le minerai d'étain le plus commun est l'oxyde stannique; on ne le rencontre que dans les terrains primitifs, où il est accompagné d'arsenic, de tungstène, d'antimoine, de cuivre et de zinc, dont la présence complique le procédé d'extraction, comme en Saxe, par exemple, et fait qu'on obtient l'étain moins pur. En Angleterre, l'étain se trouve tantôt en filons dans les terrains primitifs, tantôt en dépôts particuliers dans les terrains de transition. Dans le dernier cas, l'oxyde stannique se présente à l'état de grains arrondis, plus ou moins volumineux, qui forment ensemble une couche couverte par de l'argile et des cailloux roulés. Cet oxyde ayant visiblement été enlevé de son site primitif par l'eau, et arrondi sur les angles pendant le mouvement que l'eau lui a fait subir, s'est trouvé par cela même débarrassé des matières métalliques moins dures, lesquelles, étant plus facilement réduites en poudre,

ont été entraînées par l'eau. En effet, ce minerai d'étain (*stream-tin* des Anglais), est exempt de matières étrangères; aussi fournit-il l'étain le plus pur; le procédé d'extraction consiste tout simplement à réduire le minerai au moyen du charbon de bois dans des forges particulières, semblables aux forges de cuivre de la Suède; il donne de 65 à 75 pour cent d'étain. — Quant à celui qu'on retire des mines, il faut le débarrasser, par le bocardage et le lavage, de la gangue adhérente, ensuite le griller pour chasser le soufre, l'arsenic, et une partie de l'antimoine; après quoi on le réduit dans des fourneaux à réverbère, avec du charbon de terre. L'étain qu'on obtient par la première fusion est de nouveau soumis à la liquation, dans un fourneau à réverbère, à l'aide d'une douce chaleur. L'étain pur entre le premier en fusion, et se sépare d'une combinaison moins fusible d'étain, de cuivre, d'arsenic, de fer et d'antimoine. L'étain ainsi obtenu s'appelle, en Angleterre, *common grain-tin*. Le résidu est ensuite fondu et versé dans une chaudière, où il se refroidit lentement: les composés étrangers, particulièrement un composé défini d'antimoniure d'étain et d'antimoniure de plomb, se séparent sous forme de cristaux: l'étain pur est coulé dans des moules, à une température qui dépasse un peu le point de fusion du métal; il constitue alors l'étain commun (*ordinary-tin*). Le *grain-tin* se consomme en grande partie en Angleterre même, et les espèces les moins pures sont celles qu'on verse ordinairement dans le commerce. L'étain de Malacca est autant estimé que le *grain-tin* des Anglais; au contraire, celui que l'on tire d'Allemagne est toujours de la qualité de l'*ordinary-tin* des Anglais (1).

(1) L'étain du commerce est souvent mêlé avec beaucoup d'autres métaux, soit par fraude, soit par suite du procédé d'extraction; dans cet état, il est impropre à de certains usages; il est donc très-utile de pouvoir distinguer l'étain pur de celui qui ne l'est pas, d'autant plus que le timbre est souvent faux. *Vauquelin* indique les caractères suivants: L'étain pur est d'un blanc argenté; s'il tire sur le bleu ou sur le gris, il contient du cuivre, du plomb, du fer ou de l'antimoine. L'arsenic le rend plus blanc, mais en même temps plus dur. L'étain pur fait entendre, quand on le ploie, un cri fort et unique; tandis que le cri de l'étain impur est faible et se répète rapidement, caractère auquel on reconnaît surtout la présence du plomb et du cuivre. Si l'on coupe un morceau d'étain par le milieu, et qu'ensuite on le rompe, en le ployant plusieurs fois en sens inverse, il s'allonge en cassant quand il est pur, et les surfaces de la cassure, qui se terminent en pointe, ont une couleur d'un blanc mat et une apparence pulpeuse et molle. Le plomb, le cuivre et le fer rendent l'étain plus cassant, et lui donnent une cassure grenue et grise. Une des méthodes les plus sûres et les plus faciles pour reconnaître la pureté

L'étain du commerce n'est cependant jamais parfaitement pur; pour l'avoir bien pur, il faut le préparer soi-même. Dans ce but, on dissout l'étain commun dans de l'acide chlorhydrique : le cuivre, l'antimoine et le plomb restent non dissous. Pour éliminer en grande partie l'excès d'acide, on évapore la solution, on l'étend d'eau, et on la traite par du carbonate alcalin bouillant, qui précipite de l'oxyde stanneux; ce dernier est bien lavé, et traité par l'acide nitrique : en chauffant le mélange, l'oxyde stanneux se change en oxyde stannique insoluble dans l'acide nitrique, pendant que les oxydes des métaux, qui auraient pu être dissous avec l'étain dans l'acide chlorhydrique, restent en dissolution. Si, au lieu de dissoudre l'étain d'abord dans l'acide chlorhydrique, on le traite immédiatement par l'acide nitrique, on obtient de l'oxyde stannique, qui renferme de l'acide antimonique, ainsi que de l'oxyde cuivrique. L'oxyde stannique est bien lavé et réduit au fourneau avec du flux noir, soit dans un creuset brasqué, soit dans un creuset ordinaire.

L'étain pur est d'un blanc argentin et a beaucoup d'éclat; il est très-mou et très-malléable; on peut le réduire en feuilles de 0^{millim.},00027 d'épaisseur, et même moins : ces feuilles servent pour mettre les glaces au tain. Il fait entendre, quand on le ploie, un bruit particulier, que l'on a nommé le *cri de l'étain*, et qui provient de ce que la cohésion qui réunit ses molécules est détruite. Cette circonstance fait que l'étain qui a passé à la filière est très-cassant, et qu'un fil de 1^{millim.},8 de diamètre ne porte pas plus de 15 $\frac{1}{2}$ kilogr. Quand on ploie l'étain ou qu'on le frotte, il répand une odeur particulière, dont les doigts restent souvent imprégnés pendant longtemps. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,05623; d'après *Dulong et Petit*, = 0,0544.

de l'étain consiste à le fondre et à le couler en un disque plat, dans un moule de pierre ou de métal. S'il est pur, sa surface est polie et comme amalgamée; mais s'il contient du cuivre, du plomb ou du fer, sa surface est d'un blanc mat avec des taches plus mates encore, qui annoncent un commencement de cristallisation. Pour savoir quels sont les métaux étrangers que l'étain renferme, on le dissout dans l'acide chlorhydrique; s'il laisse déposer des flocons bruns, il contient de l'arsenic; mais la plus grande partie de l'arsenic se trouve, d'après *Wöhler*, dans le gaz hydrogène qui se développe. Si la dissolution de l'étain dans l'eau régale est précipitée en blanc par le prussiate de potasse, c'est une preuve qu'il est pur; un précipité bleu indique la présence du fer; un précipité pourpre, celle du cuivre; un précipité bleu violacé, celle du fer et du cuivre. Un précipité produit par le sulfate sodique annonce la présence du plomb.

Son poids spécifique est de 7,285, et de 7,293 après qu'il a été laminé (1). En général, il est d'autant plus léger que sa pureté est plus grande. Fondu avec quelques autres métaux plus pesants que lui, il donne des alliages dont la densité est plus grande que celle du métal plus pesant. L'étain fond, d'après *Creighton*, à + 228 degrés; mais une fois qu'il est fondu, on peut le refroidir jusqu'à + 225 degrés et demi avant qu'il ne commence à se solidifier, et alors sa température remonte tout à coup jusqu'à + 228 degrés. *Rudberg* a trouvé exactement le même point de fusion, quoique le résultat de ses expériences sur le bismuth diffère de ceux obtenus par *Creighton*. *Kupffer* a trouvé + 230 degrés. Par un refroidissement lent, l'étain cristallise, mais irrégulièrement. *Franckenheim* a constaté que la forme cristalline de l'étain appartient au système régulier. Cependant *Miller* a obtenu des cristaux appartenant au système pyramidal. Peut-être l'étain est-il dimorphe comme le platine. Jusqu'à présent l'étain est le seul régule métallique dont les cristaux ressortent de ce dernier système. *Miller* prépare le zinc cristallisé en faisant passer par une faible dissolution de chlorure stanneux, au moyen de fils d'étain, un courant hydroélectrique très-faible, mais longtemps continué. Les cristaux s'accumulent au pôle négatif; ils sont quelquefois hémitropiques, avec des angles rentrants. *Miller* essaya aussi de se procurer des cristaux en faisant refroidir lentement l'étain fondu, et déversant la partie non encore solidifiée; il trouva que les cristaux ainsi formés sont des prismes à huit faces. En préparant ces cristaux, il faut s'assurer si l'étain est bien pur; car ils pourraient consister en des composés d'étain avec le fer et l'antimoine. L'étain a d'ailleurs une grande tendance à cristalliser. On n'a qu'à dissoudre, par un faible acide, la surface lisse de l'étain fondu; à cet effet, on plonge promptement l'étain dans l'eau régale ou dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique; en enlevant l'acide par l'eau, on met à nu la surface cristalline présentant l'aspect de l'eau congelée sur les vitres. (Voir plus bas le *Fer étamé*, à l'histoire du fer.) Suivant *Miller*, l'étain en cristaux réguliers a un poids spécifique moins élevé (7,1) que celui qui s'est solidifié après la fusion. A une température très-élevée, il ne se volatilise qu'avec beaucoup de lenteur.

(1) *Hérapath* prétend que la densité de l'étain pur n'augmente pas par l'action du marteau.

L'atome de l'étain pèse 735,294 ; il est représenté par Sn.

Oxydes d'étain. L'étain se combine aisément avec l'oxygène. Il se dissout, dans les acides sulfurique et chlorhydrique, avec dégagement de gaz hydrogène ; cependant la dissolution s'opère avec lenteur, et seulement quand les acides ont un certain degré de concentration. L'acide nitrique attaque l'étain de deux manières tout à fait différentes. Si l'acide est dilué jusqu'à un certain degré et qu'on maintienne la liqueur froide, l'étain se dissout sans dégagement de gaz particulier, aux dépens de l'acide nitrique aussi bien que de l'eau : il se forme de l'oxyde stanneux et de l'oxyde ammonique, qui tous deux se combinent avec l'acide nitrique non décomposé. Si l'acide est, au contraire, concentré, et que l'action ait lieu à la température de l'ébullition, il se dégage du gaz oxyde nitrique, en même temps qu'il se produit toujours un peu d'oxyde ammonique ; l'étain, en s'oxydant, passe à l'état d'oxyde stannique, qui reste à l'état de poudre blanche sans se dissoudre dans l'acide. L'étain se dissout avec une extrême violence dans l'acide nitrique rouge fumant ; si alors on le touche avec un fragment de platine, l'effervescence diminue très-considérablement, sans cesser cependant tout à fait. Cette action est analogue à celle qu'offre le bismuth. Lorsqu'on le fait digérer avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, il s'y dissout, à cause de l'affinité de ses oxydes pour les alcalis. De plus, il s'en dissout une certaine quantité lorsqu'on le fait bouillir avec certains sels dissous, par exemple avec le sulfate potassique, l'alun et le sel ammoniac ; d'autres sels l'oxydent sans le dissoudre sensiblement, et la liqueur se trouble en raison de l'oxyde qui y reste suspendu. Ce sont surtout les sels à base d'alcali ou de terre alcaline, dont les dissolutions concentrées exercent une action pareille sur l'étain, à la faveur d'une ébullition prolongée. Les dissolutions du salpêtre, du sulfate sodique, du borax, du phosphate et de l'acétate sodiques, font exception à cette règle. On doit se rappeler ces propriétés lorsqu'on emploie des bouilloires d'étain pour des travaux chimiques. — A la température ordinaire de l'air, l'étain se conserve longtemps sans altération ; mais, à la longue, sa couleur devient plus mate, et prend une teinte jaunâtre. Si l'on chauffe l'étain jusqu'au point de fusion, et qu'on l'y maintienne pendant quelque temps, il se couvre d'une pellicule d'un gris cendré, qui joue, après le refroidissement, les couleurs de l'arc-en-ciel, et qui, lorsqu'on a fait l'expé-

rience sur de l'étain en feuilles, se compose en majeure partie d'étain métallique couvert d'une pellicule extrêmement mince d'oxyde stanneux. Quand l'étain entre en fusion sans être en plein contact avec l'air, il arrive souvent que de grandes parties de sa surface prennent une couleur jaune d'or, comme si elles avaient été dorées; ce qui provient probablement de la même pellicule d'oxyde stanneux, dans son plus grand état de ténuité. A une température plus élevée encore, l'oxyde d'étain gris devient blanc, et donne une poudre d'un gris blanchâtre, qu'on appelle *potée*. Par l'effet d'une très-forte chaleur, l'étain s'enflamme, brûle comme de l'antimoine, et se convertit en oxyde stannique blanc, qui se sublime. Si l'on met un peu d'étain sur un morceau de charbon, qu'on le chauffe au chalumeau à la flamme de réduction, jusqu'à ce qu'il soit au rouge blanc, et qu'on jette rapidement le globule incandescent par terre ou sur une feuille de papier, dont les bords sont relevés, il se partage en un grand nombre de globules plus petits, qui brûlent avec une lumière très-blanche, et qui sautillent pendant quelques instants. Ils laissent sur leur passage des traces noires ou brunes d'oxyde stanneux anhydre et d'oxyde susstanneux, produites par la combustion de l'étain. L'étain décompose l'eau à l'aide d'une forte chaleur rouge, dégage du gaz hydrogène, et se transforme en oxyde stanneux.

On connaît à l'étain trois degrés d'oxydation : l'oxyde stanneux, l'oxyde susstanneux, et l'oxyde stannique.

1^o *Oxyde stanneux*. Il se forme, soit aux dépens de l'air, lorsqu'on expose l'étain à une chaleur peu élevée; soit aux dépens de l'eau, quand on dissout ce métal dans l'acide sulfurique. Pour préparer l'oxyde stanneux pur, on dissout de l'étain dans l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que celui-ci soit parfaitement saturé, puis on précipite la dissolution par le carbonate potassique. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave bien à l'eau tiède, puis on en exprime le liquide, et on dessèche le résidu à une chaleur qui ne doit pas excéder + 80 degrés. On obtient ainsi une poudre blanche, qui est de l'*hydrate stanneux*, et qui ne contient pas la moindre trace d'acide carbonique. On introduit cette poudre dans une petite cornue de verre qui doit en être remplie jusqu'au col, et dans laquelle on fait arriver du gaz hydrogène ou du gaz acide carbonique, pour en chasser l'air. On chauffe l'hydrate stanneux jusqu'au rouge; il passe de l'eau dans le récipient, et il

reste dans la cornue une poudre noire, qui est de l'oxyde stanneux. L'oxyde stanneux anhydre s'obtient immédiatement, en précipitant une solution bouillante de chlorure stanneux par une solution de carbonate alcalin. *Böttger* le prépare de la manière suivante: On triture ensemble, dans une capsule de porcelaine, 4 parties de chlorure stanneux cristallisé et 7 parties de carbonate sodique cristallisé: l'eau du carbonate sodique est éliminée, et le mélange réduit en une pâte liquide. On évapore ensuite ce mélange en l'agitant continuellement dans une coupelle de sable, jusqu'à ce que l'hydrate primitivement séparé ait perdu son eau, et que la masse soit devenue d'un bleu foncé. On jette celle-ci sur un filtre, et on la lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide qui passe ne renferme plus d'alcali ni de sel marin; on l'étend ensuite sur du papier brouillard, et on la dessèche à une température qui ne dépasse pas $+70^{\circ}$. L'oxyde stanneux sec est noir; si on le triture, il prend une couleur plus claire, composée de gris, de vert et de brun. Son poids spécifique est de 6,666. Il ne s'altère point à l'air sec; mais quand on le met, à l'air libre, en contact avec un corps en ignition, par exemple, si l'on y fait tomber l'étincelle d'un briquet d'acier, il prend feu, brûle avec beaucoup d'intensité, répand une petite quantité de fumée blanche, et se convertit en oxyde stannique blanc. L'hydrate stanneux lui-même prend feu quand on le met dans la flamme d'une bougie, et continue ensuite à brûler comme de l'amadou, mais d'une manière moins vive que l'oxyde stanneux anhydre. L'oxyde stanneux se dissout sans effervescence dans les acides, et plus facilement quand il est à l'état d'hydrate qu'après avoir été calciné. Quand on fait bouillir l'hydrate stanneux dans l'eau, il se décompose et se transforme en une poudre noire; cette poudre s'oxyde très-lentement si on la laisse dans l'eau, et prend une couleur plus claire. L'oxyde stanneux est dissous par la potasse et la soude caustiques; mais la dissolution se décompose avec le temps, dépose de l'étain, et contient alors une combinaison d'oxyde stannique et de potasse.

Suivant *Frémy*, une dissolution saturée d'hydrate d'oxyde stanneux, dans l'hydrate potassique étendu, laisse, à un certain degré de concentration, déposer de l'oxyde stanneux anhydre, par suite de l'évaporation dans le vide, sur l'acide sulfurique; si cette dissolution contient de l'alcali libre en excès, et qu'elle soit promp-

tement réduite par l'ébullition, il se présentera le cas précédemment indiqué ! il se séparera de l'étain métallique, et la liqueur renfermera du stannate potassique. Si, d'après ce même chimiste, on fait bouillir l'hydrate d'oxyde stanneux avec une quantité de lessive potassique non suffisante pour dissoudre l'oxyde stanneux, il arrive un moment où ce dernier se prend tout à coup en une masse de petits cristaux noirs, brillants et durs. *Frémy* les regarde comme une modification isomérique de l'oxyde stanneux, sans indiquer cependant d'autre caractère que l'état cristallin qui le distingue de l'oxyde ordinaire. Mais ce seul caractère ne suffit pas pour admettre un état isomérique particulier. Cependant, lorsqu'on chauffe ces cristaux jusqu'à environ $+200^{\circ}$, il se produit une sorte de décrépitation : les cristaux se gonflent et tombent en une poudre d'un vert olivé foncé, analogue à celle qu'on obtient en précipitant l'oxyde stanneux à chaud par l'ammoniaque caustique. *Frémy* constata, en outre, que lorsqu'on évapore au bain d'eau une solution de chlorure ammoniacal tenant en suspension un peu d'hydrate d'oxyde stannique, et qu'on continue l'évaporation jusqu'à ce qu'il se forme un précipité salin, on remarque que les grains cristallins qui se déposent sont mêlés d'oxyde stanneux, coloré en rouge écarlate clair. En séparant le sel par le lavage, on obtient l'oxyde rouge, qui, réduit en poudre, prend la couleur ordinaire de l'oxyde stanneux pulvérisé. *Frémy* ne paraît pas avoir examiné si le composé rouge est un chlorure stanneux basique.

L'oxyde stanneux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Étain.....	88,03	1
Oxygène.....	11,97	1

Poids atomique, = 835,894 ; formule, = SnO ou Sn. L'oxyde stanneux est une base salifiable assez faible.

L'hydrate d'oxyde stanneux renferme 11,87 pour cent d'eau, = HSn.

2° *Oxyde susstanneux*. Il a été découvert récemment par *Fuchs*. D'après ce chimiste, on l'obtient de la manière suivante : On dissout du chlorure stanneux dans l'eau, et on mêle la dissolution avec de l'hydrate ferreux récemment lavé et encore humide. La liqueur en dissout d'abord une certaine quantité, sans donner de

précipité, parce que l'acide chlorhydrique est rarement saturé d'étain par la digestion avec ce métal; mais quand le point de saturation est atteint par l'hydrate ferrique, et qu'on fait bouillir le mélange, il se précipite de l'oxyde susstanneux, et la liqueur retient du chlorure ferreux. Les deux métaux échangent entre eux le corps électro-négatif avec lequel ils étaient combinés, c'est-à-dire que le fer s'unit au chlore du chlorure stanneux, et l'étain s'oxyde aux dépens de l'oxyde ferrique. L'oxyde susstanneux qui se sépare a une couleur jaunâtre, qu'il doit principalement à ce que l'oxyde ferrique ne se dissout pas en totalité. On l'obtient le moins chargé d'oxyde ferrique, en mêlant du chlorure ferrique avec une quantité d'ammoniaque caustique telle que le précipité formé d'abord se redissolve au bout de quelque temps, et ajoutant ensuite cette liqueur à une dissolution de chlorure stanneux également saturée d'ammoniaque. La dernière dissolution est employée en excès, et on y ajoute la première en quantité suffisante pour remplir entièrement le vase; ensuite on bouche le vase avec soin, et on met digérer le mélange à une température de $+50$ à 60 degrés. Le mélange qu'on vient de faire a une couleur brune très-foncée; à mesure que l'oxyde susstanneux se précipite, il devient de plus en plus clair, et il finit par ne plus conserver qu'une légère teinte verte bleuâtre. L'oxyde susstanneux obtenu de cette manière est presque blanc; cependant il a également une teinte jaune, qu'on remarque en le tenant à côté d'un corps parfaitement blanc. Doué d'une consistance mucilagineuse, il s'agglomère insensiblement à la manière d'un mucilage animal; il bouche les pores du papier à filtre, il est difficile à laver, et forme des grains jaunes et translucides après la dessiccation. Ces grains sont l'hydrate d'oxyde susstanneux; calcinés au rouge, à l'abri de l'air, ils prennent une couleur noire par le refroidissement. Ils donnent une poudre d'un brun gris, semblable à l'enduit brun que les globules de l'étain en combustion laissent sur le papier, ce qui paraît indiquer que l'oxyde susstanneux se forme simultanément avec l'oxyde stanneux, lors de la combustion de l'étain. On n'a pas encore déterminé, par l'expérience, si l'hydrate commence à s'oxyder davantage pendant qu'on le lave et qu'on le dessèche. L'ammoniaque caustique le dissout assez facilement et sans reste, lorsqu'il est humide. Cette propriété le distingue de l'oxyde stanneux, qui est insoluble ou presque insoluble dans le

même véhicule. L'acide chlorhydrique étendu ne dissout l'oxyde susstanneux qu'avec difficulté; le même acide concentré le dissout plus facilement, et il peut en être saturé par la digestion à une douce chaleur. La combinaison a une saveur franche et astringente, qui n'a absolument rien de métallique; elle se distingue de la dissolution de l'oxyde stannique dans l'acide chlorhydrique, parce qu'elle forme du pourpre d'or avec le chlorure aurique dissous, tandis que ce réactif ne précipite pas la dissolution stannique.

L'oxyde susstanneux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Étain.....	83,057	2
Oxygène.....	16,943	3

Poids atomique, = 1770,588; formule, = SnO^3 ou $\ddot{\text{S}}\ddot{\text{n}}$. Il est évident qu'on peut aussi le considérer comme un stannate d'oxyde stanneux, = $\ddot{\text{S}}\text{n} + \ddot{\text{S}}\ddot{\text{n}}$. Ce qui milite en faveur de cette manière de voir, c'est qu'on peut le produire en précipitant une solution de 1 atome de chlorure stanneux et de 1 atome de chlorure stannique par l'ammoniaque caustique. Si cependant, par des recherches ultérieures plus exactes, on parvenait à constater que le composé en question n'est pas partagé par les acides en oxyde stanneux et en oxyde stannique, mais qu'il forme des sels particuliers bien caractérisés, il faudrait le regarder comme un degré d'oxydation constant; c'est ce que paraît aussi suffisamment démontrer sa solubilité dans l'ammoniaque caustique, qui ne dissout pas l'oxyde stanneux.

3° *Oxyde stannique.* On peut l'obtenir par divers procédés; et, suivant le mode de préparation qu'on a employé, il diffère, non-seulement dans ses caractères extérieurs, mais encore dans ses propriétés chimiques. La nature nous offre l'oxyde stannique assez pur et presque toujours à l'état de cristaux, dont la forme primitive est un octaèdre obtus à base carrée, et leur poids spécifique est de 6,92 à 6,96; ils sont tantôt d'un jaune brunâtre et translucides, tantôt d'un brun foncé presque noir, et contiennent une petite quantité d'oxyde ferreux et d'oxyde manganoux. Ils ne se dissolvent dans les acides qu'après avoir été calcinés avec de l'alcali.

Voici les procédés qu'on emploie ordinairement pour préparer l'oxyde stannique :

a. On fait digérer de l'étain pur avec de l'acide nitrique, qui transforme le métal en oxyde stannique blanc, nullement soluble dans l'acide; on le lave jusqu'à ce que la liqueur ne contienne plus d'acide. Cet oxyde se présente, après la dessiccation, sous forme d'une poudre blanche, dont le poids spécifique est de 4,933; il rougit le papier de tournesol humide sur lequel on l'étend, et, soumis à la distillation, il donne onze pour cent d'eau pure. L'oxyde qui reste après le dégagement de l'eau est de couleur foncée, et prend une teinte jaunâtre claire par le refroidissement; après avoir été calciné, il est tout aussi insoluble, par la voie humide, que l'oxyde naturel. Son poids spécifique est de 6,64.

b. Quand on mêle de la limaille d'étain, ou un amalgame d'étain réduit en poudre fine, avec trois à quatre fois son poids d'oxyde mercurique, et qu'on distille le mélange dans une cornue, on obtient du mercure sous forme métallique, et il reste dans la cornue de l'oxyde stannique dont la couleur est blanche, mais qui, du reste, est tout à fait semblable au précédent sous le rapport de ses propriétés et de sa composition. On obtient ce même oxyde en traitant, par l'eau régale, le pourpre de Cassius, qui a été préalablement calciné: dans ce cas, l'or seul se dissout.

c. Quand on dissout dans l'eau du chlorure stannique fumant (liqueur fumante de *Libavius*), dont je ferai connaître la préparation en traitant des sels, et qu'on précipite la dissolution par la potasse caustique, on obtient une masse gélatineuse, qui reste blanche après la dessiccation, ressemble à de petits morceaux de verre, rougit le papier de tournesol humide, et devient, par la calcination, jaune et insoluble dans les acides. Cette masse a une teinte foncée tant qu'elle est chaude; en se refroidissant, elle devient d'abord brune, puis rouge, et enfin jaune. Après avoir subi l'action de la chaleur, elle est insoluble par la voie humide.

L'oxyde stannique, préparé au moyen de l'acide nitrique, a des propriétés que ne possède pas l'oxyde précipité du chlorure stannique par un alcali, par exemple, par l'ammoniaque. Cet exemple d'isomérisie est le premier qu'on ait observé. Toutefois, l'on admit d'abord que ces deux modifications résultaient d'une composition différente. Dans les expériences que je fis sur ce sujet en 1811, je pris l'oxyde stannique précipité par les alcalis de la dissolution du chlorure stannique distillé pour l'oxyde susstanneux, qui était

alors encore inconnu ; car à cette époque on regardait comme un axiome en chimie, que les corps composés de la même manière devaient avoir les mêmes propriétés. Cependant *Gay-Lussac* fit voir que cet oxyde devait contenir plus d'oxygène que je n'y en avais admis, et, en reprenant mes expériences, je trouvai la même quantité d'oxygène dans les deux oxydes stanniques. De pareilles différences dans les propriétés chimiques de corps composés des mêmes éléments, dans les mêmes proportions, furent dès lors regardées comme une anomalie intéressante, jusqu'à ce que, plus tard, l'expérience eut insensiblement appris à connaître un grand nombre de cas semblables, et qu'il fut possible d'en déduire une théorie générale. Dans ce qui suit, je donnerai le nom d'oxyde ^bstannique à l'oxyde préparé au moyen de l'acide nitrique, et celui d'oxyde ^astannique à l'autre modification du même oxyde.

Oxyde ^astannique.

Étant encore humide, il se dissout dans l'*acide nitrique*, au point que la liqueur acquiert une saveur astringente. La dissolution dépose peu à peu de l'oxyde stannique en grumeaux gélatineux, et se coagule quand on la chauffe jusqu'à + 50 degrés. Si l'on y ajoute du nitrate ammonique, elle reste limpide à la température ordinaire de l'air. Si l'on traite l'oxyde qui a été précipité à l'aide de la chaleur, d'abord par l'ammoniaque, puis par l'acide nitrique, il se redissout.

Il se dissout dans l'*acide sulfurique*, même étendu. La dissolution ne donne point de précipité quand on la fait bouillir.

Oxyde ^bstannique.

Il ne se dissout pas dans l'*acide nitrique*, pas même après avoir été traité par l'ammoniaque.

Il n'est point soluble dans l'*acide sulfurique*, même concentré ; mais il retient de cet acide en combinaison, se gonfle, et devient jaunâtre. L'eau lui enlève ensuite l'acide.

Il se dissout facilement dans l'*acide chlorhydrique*, et n'est pas précipité de la dissolution par un excès d'acide. La liqueur reste limpide quand on la fait bouillir. Il en est de même si, après avoir dissous l'oxyde dans l'acide nitrique, et l'avoir précipité de la dissolution à l'aide de la chaleur, on le dissout dans l'acide chlorhydrique. Le chlorure stannique fumant peut être mêlé en toutes proportions avec l'acide chlorhydrique, sans être précipité; et si l'on ajoute un léger excès d'acide à son mélange avec de l'eau, et qu'on fasse bouillir la liqueur, elle reste limpide, et ne subit aucun changement.

L'oxyde stannique, dans ces divers états, se dissout dans les carbonates, ainsi que dans les hydrates alcalins; et quand il est précipité de ces dissolutions par un acide, il jouit des mêmes propriétés qu'il avait avant d'être dissous. On peut donc le faire passer de la combinaison avec les alcalis à la combinaison avec les acides, et réciproquement, sans que les propriétés qu'il possède, par suite du mode de préparation, soient altérées. Néanmoins on peut convertir les deux modifications l'une dans l'autre. Par exemple, l'oxyde ^bstannique se transforme en oxyde ^astannique, en le mêlant, pendant qu'il est encore humide, avec de l'acide chlorhydrique concentré, décantant la liqueur, et distillant à une douce chaleur jusqu'à siccité. Ce qui passe donne de l'oxyde ^astannique; le résidu, dans la cornue, est encore, il est vrai, de l'oxyde ^bstannique; mais il suffit de le mêler et de le distiller avec une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique concentré, pour qu'on en retire encore de l'oxyde ^astannique. Réciproquement, l'ébullition du ^achlorure avec de l'acide nitrique en ramène la majeure partie à l'état d'oxyde ^bstannique.

L'oxyde stannique forme avec les acides des sels particuliers,

Il ne se dissout presque pas dans l'*acide chlorhydrique*, mais il forme avec lui un sel insoluble dans un excès d'acide. Quand on décante l'acide et qu'on lave le résidu avec un peu d'eau, il se dissout ensuite dans l'eau pure; mais il se précipite de la dissolution quand on y ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se redissout dans l'eau dès qu'on décante l'acide libre. Si l'on fait bouillir la dissolution aqueuse, l'oxyde se précipite, et si la liqueur est concentrée, elle se coagule comme du blanc d'œuf.

qui diffèrent beaucoup des deux modifications isomériques. L'oxyde ^astannique se rapproche bien plus des propriétés d'une base que l'oxyde ^bstannique. Les sels du premier sont en général très-solubles dans l'eau, sans qu'ils se décomposent; les sels du dernier sont, au contraire, très-peu solubles, et se décomposent dans l'eau en un sel basique insoluble, et un acide libre qui se dissout en même temps qu'une très-petite quantité de base.

L'oxyde stannique a une certaine affinité pour les bases salifiables, avec lesquelles il forme des sels. C'est sous ce rapport qu'il reçoit le nom d'*acide stannique*, et que ses sels sont appelés *stannates*. Nous avons donc un *acide ^astannique* et un *acide ^bstannique*. Ce dernier forme de préférence des sels avec un grand excès d'acide, et il se dissout en grande quantité dans l'alcali caustique. L'action des bases alcalines consiste toujours à transformer l'acide ^bstannique en acide ^astannique; ce qui exige, soit la calcination avec un excès d'hydrate alcalin, soit l'ébullition avec une solution alcaline très-concentrée, employée en excès. Néanmoins, dans ce dernier cas, l'alcali dissous n'agit qu'autant que l'acide ^bstannique est hydraté; l'action n'a pas lieu si l'acide a été préalablement calciné. Peut-être l'acide calciné se trouve-t-il encore dans un troisième état isométrique; car lorsqu'on chauffe le stannate potassique neutre cristallisé dans un creuset d'argent jusqu'au rouge, et qu'on le traite par l'eau, celle-ci dissout la potasse, ainsi qu'une petite quantité d'acide ^astannique; l'acide qui reste non dissous présente à peu près le même aspect que celui qui aurait été calciné isolément. Si l'acide ^astannique s'était changé, par la calcination, en acide ^bstannique, on aurait dû obtenir du ^bstannate potassique; or, cela n'arrive pas.

L'oxyde ou l'acide stannique se compose de :

	Centièmes.	Atomes. ¹
Étain.	78,62	1
Oxygène.	21,38	2

Poids atomique, = 935,294; formule, = SnO² ou $\ddot{S}n$. La capacité de saturation de l'acide est = 10,69, ou la moitié de l'oxygène qu'il renferme dans les composés neutres. L'acide ^bstannique donne des combinaisons qui, pour chaque atome de base, peuvent contenir de 1 à 8 atomes d'acide.

L'hydrate d'oxyde ^astannique renferme 19,39 pour cent d'eau,

= $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$, tandis que l'hydrate d'oxyde stannique n'en contient que 11 pour cent, = $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$.

L'oxyde stannique est employé dans les arts, soit pour polir les objets fabriqués avec des corps durs, soit pour la préparation de l'émail blanc, surtout pour le vernis de faïence. A cet effet, on le prépare en faisant fondre l'étain à l'air libre, calcinant l'oxyde ainsi obtenu, pendant plusieurs heures, dans un moufle, jusqu'à ce qu'il soit devenu presque blanc, le pulvérisant et le soumettant à la lévigation ou lavage par suspension. Pour colorer en rouge la faïence et la porcelaine, on emploie le bistannate calcique = $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}_2$, mêlé avec $\frac{2}{3}$ pour cent de son poids de chromate chromique et 4 pour cent de silicate aluminique.

Sulfures d'étain. On connaît à l'étain trois degrés de sulfuration.

1° *Sulfure stanneux.* On parvient aisément à produire ce sulfure, quoiqu'il faille pour cela une température à laquelle la plus grande partie du soufre se volatilise : il est donc impossible d'obtenir directement une combinaison saturée. Au moment où les deux corps s'unissent, la masse devient incandescente. Le sulfure stanneux se dissout dans l'étain pur, et, à ce qu'il paraît, en toutes proportions. Pour transformer entièrement le métal en sulfure stanneux, il faut pulvériser le sulfure qui provient de la première fusion, le mêler avec un poids de soufre égal au sien, et chauffer le mélange dans un appareil distillatoire, jusqu'à ce qu'il soit en fusion ignée. On obtient aussi une masse qui, étant refroidie, a l'aspect métallique, gris bleuâtre, et une texture cristalline rayonnée : c'est du sulfure stanneux. Il se dissout, sans résidu, dans l'acide chlorhydrique concentré ; et le gaz sulfide hydrique, qui se dégage par l'action de l'acide, est absorbé complètement par la potasse caustique. On obtient ce sulfure, par la voie humide, en précipitant des sels stanneux par le gaz sulfide hydrique. Il est sous forme de poudre noire, et constitue une sulfobase.

Le sulfure stanneux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Étain.....	78,52	1
Soufre.....	21,48	1

Poids atomique, = 936,459; formule, = SnS ou $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$.

2° *Sulfure susstanneux.* On le prépare en mêlant le sulfure précédent, bien pulvérisé, avec un tiers de son poids de soufre

en poudre, et chauffant le mélange jusqu'à ce qu'au rouge obscur il ne distille plus de soufre. Il reste, dans la cornue, une masse d'un jaune grisâtre foncé, qui est douée de l'éclat métallique, et qui, rayée avec un corps dur, donne une trace brillante. On ne peut pas porter ce sulfure à un plus haut degré de sulfuration, en le refondant avec une plus grande quantité de soufre. Dans cette opération, le poids du sulfure stanneux augmente de $10\frac{1}{2}$ pour cent. Mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique, il donne du gaz sulfide hydrique, et prend une couleur jaune plus intense; un quart de l'étain se dissout, et les trois autres quarts restent à l'état de sulfure stannique. Exposé à un feu violent, il se réduit à l'état de sulfure stanneux, et abandonne un tiers de son soufre.

Le sulfure susstanneux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Étain.....	70,00	2
Soufre.....	30,00	3

Poids atomique, = 2074,083; formule, SnS^3 ou $\overset{3}{\text{S}}\text{n}$. On ignore s'il se comporte comme une sulfobase ou comme un sulfide.

3° *Sulfure* ou *sulfide stannique*. Il peut être préparé par la voie humide et par la voie sèche. Par la voie humide, on l'obtient, soit en traitant le sulfure susstanneux par l'acide chlorhydrique, comme il vient d'être dit, soit en dissolvant l'hydrate stannique dans du sulfate potassique ou ammonique, et précipitant la liqueur par l'acide chlorhydrique, soit en décomposant le chlorure stannique par le gaz sulfide hydrique. Le précipité est d'un jaune sale, volumineux, et difficile à laver quand la liqueur ne contient pas beaucoup d'acide libre. Après la dessiccation, il forme des morceaux compacts, d'un jaune foncé, dont la cassure est vitreuse, et qui retiennent beaucoup d'eau. Soumis à la distillation, ces morceaux décrépitent, abandonnent à la fois leur excès de soufre et d'eau, et se transforment en sulfure susstanneux, quand la chaleur n'est pas portée jusqu'au rouge cerise.

Le sulfure stannique, préparé par la voie sèche, a reçu le nom d'*or musif* (*aurum musicum* s. *mosaicum*). L'or musif avait fixé l'attention des alchimistes, qui s'en sont beaucoup occupés. Pour le préparer, on emploie ordinairement le procédé suivant : On amalgame 12 parties d'étain pur avec 6 parties de mercure, et on broie l'amalgame dans un mortier de verre, avec 7 parties de fleurs de soufre et 6 parties de sel ammoniac; après quoi on introduit

la masse dans un matras de verre, que l'on chauffe doucement au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs blanches exhalant l'odeur de gaz sulfide hydrique. On élève ensuite la température jusqu'au rouge obscur : du cinabre et du chlorure mercureux se subliment. L'or musif reste au fond du matras, sous forme d'une masse écailleuse, ayant l'éclat de l'or. Cette masse, ainsi que les parties supérieures du vase, sont ordinairement tapissées de paillettes cristallines, douées d'un éclat d'or ; elles sont plus belles que les autres, et semblent avoir été formées par voie de sublimation. Dans cette opération, le mercure sert à rendre l'étain plus fusible, et à en favoriser la combinaison avec le soufre ; par le sel ammoniac, on prévient l'élévation de la température qui résulterait de la sulfuration, et par laquelle l'étain serait réduit de suite à l'état de sulfure stanneux, effet auquel s'oppose la présence de ce sel volatil entre les molécules du métal et du soufre. D'après cela, le sel ammoniac paraît être tout à fait indispensable au succès de l'opération. Aussi peut-on se procurer de l'or musif, en mêlant du sulfure stanneux avec du soufre et du sel ammoniac, et chauffant le mélange. On l'obtient aussi en chauffant l'oxyde stannique avec du soufre et du sel ammoniac, expérience pendant laquelle il se dégage du gaz acide sulfureux. Sans sel ammoniac, on n'obtient que le sulfure susstanneux.

L'or musif qui a été bien préparé est d'un jaune d'or : il se présente sous forme de paillettes brillantes, translucides, qui sont douces au toucher, et faciles à étaler sur la peau. Nul autre acide que l'eau régale ne le dissout. C'est une sulfobase faible ; mais il possède les propriétés d'un sulfide puissant. Il se dissout dans l'hydrate potassique, et la dissolution contient un mélange de stannate et de sulfostannate potassique. Quand on le fait bouillir avec du carbonate potassique, il chasse l'acide carbonique, et les mêmes sels se forment. Les sulfobases fortes le dissolvent tranquillement ; les sulfhydrates, au contraire, en sont décomposés, et dégagent du gaz sulfide hydrique. Les dissolutions sont très-peu colorées, et seulement un peu jaunâtres. Si on le met digérer avec un excès de sulfure stannique, préparé par la voie humide et réduit en poudre très-fine, le potassium s'empare d'une partie du soufre, il se dépose de l'étain, et il se forme du sulfure susstanneux ; en même temps la couleur passe au brun hépatique. Lorsqu'on verse de la potasse caustique sur cette combinai-

son, elle devient noire : il se dissout du sulfure stannique, et il reste du sulfure stanneux. L'or musif ne supporte pas la chaleur rouge sans se décomposer. Si, en le chauffant, on élève la température avec beaucoup de lenteur, et qu'on interrompe l'opération avant que tout soit décomposé, on trouve au fond du vase du sulfure stanneux sous forme d'une masse bulleuse, d'un gris de plomb foncé; au-dessus de cette masse se trouve une couche de sulfure sustanneux, ayant depuis un $\frac{1}{2}$ millimètre jusqu'à 1 millimètre d'épaisseur, et la partie supérieure est de l'or musif non décomposé. Le peu d'épaisseur de la couche du milieu annonce que la température à laquelle le sulfure sustanneux se décompose, est peu supérieure à celle que l'or musif exige pour sa décomposition. Pendant l'expérience, il se sublime du soufre, et quand l'or musif qu'on a employé n'est pas parfaitement pur, ce qui arrive quelquefois, on obtient en même temps un peu de cinabre.

Le sulfure stannique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Étain. ✓.....	64,63	1
Soufre.....	35,37	2

Poids atomique, = 2074,083; formule, = SnS^2 ou Sn .

On se sert de l'or musif, soit pour bronzer et pour dorer sur bois, soit pour frotter les coussins des machines électriques.

Phosphure d'étain. L'étain se combine aisément avec le phosphore, à l'aide du procédé que j'ai indiqué en parlant de la préparation de plusieurs autres phosphures métalliques. Le phosphure d'étain est d'un blanc argentin, mou et malléable. Après avoir été fondu, il cristallise par le refroidissement; sa texture est lamelleuse. Lorsqu'on projette de la limaille de ce phosphure sur des charbons ardents, elle prend feu, et le phosphore brûle avec flamme. Il contient, d'après *Pelletier*, 15 pour cent de phosphore. D'après *H. Rose*, on obtient un autre phosphure par la voie humide, en saturant le chlorure stannique anhydre par du gaz phosphure hydrique, et arrosant la combinaison avec de l'eau. Celle-ci dissout l'acide chlorhydrique et le chlorure stanneux, et laisse le phosphure d'étain sous la forme d'une poudre jaune, qu'on a de la peine à séparer de la liqueur au moyen de la filtration. Le phosphore et l'étain ont si peu d'affinité l'un pour l'autre, qu'en chauffant le composé doucement dans une atmosphère de gaz hydrogène, le

phosphore se distille, et laisse de l'étain fondu. Ce phosphure contient 55,5 pour cent d'étain et 44,5 de phosphore, ou 2 atomes d'étain et 3 équivalents de phosphore = Sn P^3 .

On ignore encore si l'étain se combine avec le *carbone* et l'*hydrogène*. Le métal qu'on a trouvé dans le gaz hydrogène qui se dégage pendant la dissolution de l'étain dans l'acide chlorhydrique, a été reconnu pour de l'arsenic.

Alliages d'étain. La plupart des métaux malléables deviennent cassants, et perdent leur ductilité quand on les unit à l'étain : c'est la raison pour laquelle on donnait autrefois à l'étain le nom de *diabolus metallorum*.

L'étain se combine aisément avec le *potassium* et le *sodium* ; les combinaisons sont moins fusibles que l'étain. L'alliage d'étain et de potassium s'enflamme facilement à l'air quand il contient plus d'un cinquième de potassium. Si l'on calcine de l'étain en grenaille avec du surtartrate potassique ou sodique, ce métal se combine avec une petite quantité de sodium ou de potassium.

Quand on fait fondre de l'étain avec du *sélénium*, les deux corps se combinent facilement et avec dégagement de lumière. L'alliage se présente sous forme d'une masse boursoufflée, de couleur grise, et ayant beaucoup d'éclat métallique, principalement sur les points qui ont touché au vase de verre, ou qui ont été frottés avec le brunissoir. Le séléniure d'étain est facilement décomposé par le grillage : il se volatilise du sélénium, et il reste de l'oxyde stannique. On obtient du séléniure stannique, en précipitant le chlorure stannique par le séléniure hydrique.

Le *tellure* et l'étain fondent facilement ensemble ; la combinaison qui en résulte n'a pas été examinée.

L'*arsenic* et l'étain forment, en se combinant, une masse métallique, qui est plus blanche, plus dure et plus sonore que l'étain pur. Un alliage de quinze parties d'étain et d'une partie d'arsenic cristallise en lames très-larges, comme le bismuth. Il est moins fusible que l'étain ; et quand on le fait fondre à l'air libre, l'arsenic se volatilise. Cet alliage se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, avec dégagement de gaz arséniure trihydrique.

La combinaison de l'étain avec le *molybdène* se présente sous forme d'une poudre infusible.

L'étain forme, avec le *tungstène*, un composé poreux, d'un brun clair, et un peu ductile.

L'alliage d'étain et d'*antimoine* est blanc, dur et sonore. On prétend qu'il est employé pour la confection des planches sur lesquelles se grave la musique. Le *pewter* des Anglais (l'étain avec lequel on fabrique les vases pour boire) contient un douzième de son poids d'antimoine. Le plus beau *pewter* est composé, à ce qu'on assure, de 100 parties d'étain, de 8 d'antimoine, 1 de bismuth et 4 de cuivre. S'il ne contient point de plomb, il conserve très-bien son éclat. Le plomb diminue beaucoup la ductilité du *pewter*. Un alliage d'une partie d'antimoine et de trois parties d'étain peut être forgé, mais il se gerce sur les bords. Quand on traite par l'acide nitrique l'étain qui contient de l'antimoine, les deux métaux s'oxydent sans se dissoudre ; on détermine alors la présence et la quantité de l'antimoine, d'après la méthode de *Chaudet*, en faisant digérer l'étain avec de l'acide chlorhydrique concentré. Mais comme une partie de l'antimoine préserve trois parties d'étain contre l'action de l'acide, il faut que l'alliage contienne tout au plus un vingtième d'antimoine : on commence donc par fondre l'alliage avec assez d'étain pur pour qu'il ne contienne qu'un vingtième d'antimoine au plus. On traite ensuite l'alliage par l'acide chlorhydrique, qui dissout l'étain, et laisse l'antimoine sous forme d'une poudre noire métallique. *Gay-Lussac* a indiqué une autre méthode pour isoler ces corps : il pèse l'alliage, et il le dissout dans l'acide chlorhydrique, aiguisé d'un peu d'acide nitrique, pour précipiter l'antimoine par de l'étain métallique. Le précipité est lavé, desséché et pesé.

Les combinaisons de l'étain avec les métaux nobles ont déjà été décrites. On ne parvient à combiner une partie d'*iridium* avec quatre parties d'étain qu'à l'aide d'une forte chaleur blanche. La combinaison est ductile, mais beaucoup plus dure que l'étain.

L'étain s'amalgame avec le *mercure*. Trois parties de mercure et une partie d'étain donnent des cristaux cubiques. On se sert de l'amalgame d'étain pour étamer les glaces. A cet effet, on procède comme il suit : On nettoie la surface du verre avec beaucoup de soin, puis on la frotte avec un peu d'amalgame et un morceau de cuir, afin d'enlever toute poussière. On étend alors l'étain en feuille sur une dalle, et on l'amalgame ; puis on glisse légèrement la glace dessus, de manière à repousser la surface terne de l'amalgame, et en évitant avec soin qu'il se forme des bulles. Cela fait, on charge la glace de poids ; et quand la

plus grande partie du mercure est exprimée, on donne à la glace une position oblique, pour que le mercure excédant s'écoule. Il se passe plusieurs semaines avant que l'amalgame ait acquis une solidité parfaite. — On étame l'intérieur des globes de verre avec un amalgame qui renferme plusieurs métaux, et que l'on prépare en amalgamant une partie d'étain, une partie de plomb et deux parties de bismuth avec dix parties de mercure. Cet amalgame a la propriété, quand on le promène dans un vase de verre, de faire une queue, s'attache au verre, et l'argente en quelque sorte. Si, après l'avoir versé dans le vase bien nettoyé et bien sec, on le promène sur tous les points de la surface intérieure, il y adhère, et la rend miroitante; au bout de quelque temps, il devient dur.

L'alliage d'étain et de *bismuth* est plus fusible que chacun des deux métaux pris isolément. D'après l'observation de *Rudberg*, la combinaison la plus fusible se liquéfie à + 143 degrés. Elle contient 45,33 parties d'étain et 54,67 parties de bismuth, ce qui correspond à la formule Bi Sn^3 . Lorsqu'on mêle les deux métaux dans d'autres proportions, l'alliage qu'on obtient se solidifie toujours à la même température, savoir, à + 143 degrés; mais la masse fondue dépose d'abord un alliage solide, de manière que sa composition ait de nouveau pour formule Bi Sn^3 . On peut constater ce fait en plongeant un thermomètre dans le bain. Tant que le refroidissement se fait sans congélation, le thermomètre baisse régulièrement; mais du moment où une partie de la combinaison commence à prendre la forme solide, le thermomètre reste stationnaire aussi longtemps que dure la séparation de l'alliage solide; après quoi il recommence à baisser aussi régulièrement qu'auparavant. Pour distinguer le terme où toute la masse se solidifie de celui où l'alliage moins fusible se dissocie, on peut nommer le premier *point de solidification*, et l'autre *point de séparation*. L'alliage Bi Sn^3 n'a pas de point de séparation, il n'a qu'un point de solidification. Lorsqu'on fait fondre ensemble les deux métaux dans des proportions telles que le bismuth forme les 0,31 de la masse, l'alliage a son point de séparation à + 192 degrés; le même point est respectivement à + 153 degrés, à + 152 degrés, à + 177 degrés et à + 192 degrés, suivant que l'alliage contient 0,475; 0,644; 0,73 et 0,783 de bismuth. — La combinaison est dure et cassante: quand on la traite par l'acide chlorhydrique, l'étain est dissous, tandis que le bismuth reste sous forme d'une poudre blanche;

mais, d'après *Chaudet*, il se dissout aussi un peu de bismuth, quand la proportion de ce métal dépasse un quarantième du poids de l'alliage. Dans ce cas, on peut précipiter le bismuth au moyen de l'étain, pour en déterminer la quantité. Une petite quantité de bismuth augmente l'éclat, la dureté et la sonorité de l'étain.

Le *cuivre* et l'étain forment les alliages que l'on appelle *bronze*, *métal de canon* et de *cloche*. Une petite quantité d'étain rend le cuivre jaunâtre, et augmente sa dureté, sans rien lui faire perdre de sa ténacité. Les anciens se servaient de cet alliage pour la fabrication des épées et des armes, avant que l'acier fût connu. Aujourd'hui on se sert d'un mélange semblable, de dix parties de cuivre et d'une partie d'étain, pour faire le métal des canons. Si l'on abandonne cet alliage à un refroidissement lent, l'étain se sépare du cuivre. Aussi lorsqu'on brise le bouton après la fonte des canons, on remarque que la surface de la cassure présente un mélange purement mécanique d'étain et de cuivre; et quand on chauffe la masse jusqu'au point de fusion de l'étain, celui-ci s'écoule, et il reste une masse poreuse, qui est du cuivre contenant moins d'étain. Par une plus grande quantité d'étain, par exemple 20 à 25 pour 100, la masse devient élastique, sonore et cassante: on l'emploie alors pour la fabrication des cloches. Refroidi lentement, cet alliage durcit. Si on le plonge incandescent dans l'eau, il devient mou, susceptible d'être tourné, et se laisse forger à une température voisine de la chaleur rouge. Une proportion d'étain plus forte encore donne un métal blanc, argentin, qui prend le poli, et dont on se sert pour la confection des miroirs métalliques. L'addition d'un peu d'arsenic améliore le métal des miroirs, qui est ordinairement formé de trois parties de cuivre, d'une d'étain, et d'un peu d'arsenic; ou bien de deux parties de cuivre, d'une d'étain, et d'un seizième d'arsenic. *Little* prescrit 32 parties de cuivre, 4 de laiton (fil à faire les épingles), $16\frac{1}{2}$ d'étain, et $1\frac{1}{4}$ d'arsenic. Le mélange fondu est granulé, puis fondu une seconde fois. Quoique l'étain précipite le cuivre de ses dissolutions dans les acides, cependant on peut précipiter l'étain sur du cuivre, et recouvrir ce dernier d'étain, ainsi que le prouve l'étamage des épingles. On dissout de l'étain dans un mélange d'une partie de surtartrate potassique, de deux d'alun, de deux de sel marin et d'une certaine quantité d'eau, et on y introduit les épingles. Quelque temps qu'on laisse les épingles dans cette liqueur, elles ne s'étament pas; mais dès qu'on y

met un petit morceau d'étain, toutes les épingles, qui sont en contact les unes avec les autres, s'étament. Si aucune épingle n'est touchée par l'étain, l'étamage ne s'opère pas. On s'aperçoit aisément que c'est là un phénomène hydroélectrique, dû au contact de l'étain avec le cuivre. L'étamage réussit aussi avec l'alun, sans tartre; mais la couleur des épingles devient d'un blanc mat, semblable à celui de l'argent, dont la surface a été affinée par l'ébullition avec le tartre. On peut, à l'aide du procédé suivant, étamer de petits objets en fer, en cuivre ou en laiton : On mêle de l'alun, du tartre et du sel marin dans la proportion qui vient d'être indiquée; on ajoute au mélange un peu de sulfate ou de chlorure stanneux; puis on met une petite bande de zinc en contact avec l'objet qu'on veut étamer, et on les introduit tous deux dans la liqueur. Quelques moments après, l'étamage est achevé, surtout quand la liqueur a été employée à chaud. Si la surface est mate, et qu'on veuille la rendre brillante, il suffit de la frotter avec un linge, après l'avoir lavée avec de l'eau. Cet étamage empêche les métaux de s'oxyder à l'air.

L'utilité de l'étain pour la fabrication de différents ustensiles de ménage est généralement connue (*voyez* à cet égard les alliages du plomb avec l'étain). Son peu de solubilité dans les acides faibles le rend très-propre à en faire des plats et des assiettes, et on s'en sert dans les pharmacies pour les vaisseaux destinés à opérer les distillations. Les médecins l'administrent, à l'état de limaille métallique, comme vermifuge; ses combinaisons avec le chlore sont très-importantes en teinture.

12. *Plomb* (plumbum).

Le plomb est, comme l'étain et le cuivre, un des métaux les plus anciennement connus; il en est déjà fait mention dans les livres de Moïse. Dans la nature, on le rencontre ordinairement en combinaison avec le soufre, constituant la *galène*; quelquefois on le trouve aussi à l'état d'oxyde, et assez souvent combiné avec les acides, comme base de sels.

En grand, on obtient le plomb principalement dans l'extraction de l'argent de la galène argentifère. Dans quelques endroits de l'Angleterre, on exploite une galène qui ne contient point d'argent, et c'est celle-là qui donne ordinairement le plomb le plus

pur. Le procédé d'extraction est fort simple. Après avoir purifié la galène par des lavages, on l'introduit dans un fourneau à réverbère dont la voûte est basse, et on la chauffe jusqu'au rouge. Le soufre brûle, ainsi qu'une partie du plomb; mais l'oxygène ne suffisant pas pour oxyder la totalité du métal, la portion non oxydée se dépose au fond de la masse à demi fondue; on chauffe doucement, jusqu'à ce que la majeure partie du soufre soit brûlée; puis on augmente la chaleur, afin que la masse entre en fusion, et que le plomb réduit puisse gagner le fond. On jette alors quelques pellées de chaux caustique sur la surface des scories fondues, ce qui les solidifie et permet de les enlever; après quoi on fait écouler le plomb mis à nu. Les scories, contenant beaucoup de sulfate plombique, sont étalées dans le fourneau, et fondues une deuxième fois; la chaux se combine avec l'acide sulfurique, et l'oxyde plombique est réduit par les sulfures métalliques qui se trouvent dans les scories; de sorte qu'on peut obtenir encore une certaine quantité de plomb. Ce nouveau produit est moins pur, il renferme du fer, et jouit d'une plus grande dureté. L'oxyde plombique qu'on obtient pendant l'affinage de l'argent (voyez page 498) est réduit à l'état de plomb, s'il ne peut se vendre comme oxyde. On le met par couches, avec de la poussière de charbon, dans un fourneau à foyer incliné: le plomb s'écoule par une gouttière pratiquée au centre, et s'accumule à mesure qu'il se réduit.

Le plomb qu'on rencontre dans le commerce contient ordinairement du cuivre et du fer, et quelquefois des traces d'argent. Pour l'avoir à l'état de pureté parfaite, il faut d'abord délivrer l'oxyde plombique de la proportion de cuivre qu'il conserve opiniâtrément. D'après *Bischof*, on atteint assez facilement ce but, en faisant macérer l'oxyde, dans des vaisseaux fermés, avec du carbonate ammoniacal, qui dissout le cuivre et donne une liqueur bleue. Le sel ammoniacal peut être recueilli de nouveau, en décantant la liqueur et la séparant de l'oxyde cuivrique, dissous par la distillation. On lave l'oxyde plombique, et, après l'avoir dissous dans l'acide nitrique, on examine s'il contient de l'argent, en y versant quelques gouttes d'une dissolution de chlorure plombique. S'il se forme un précipité, on continue l'affusion du chlorure plombique jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien; ensuite on filtre la liqueur et on la fait cristalliser, après l'avoir concentrée au point convenable. En répétant la cristallisation, on obtient le ni-

trate plombique entièrement exempt de sels métalliques étrangers. Le nitrate est alors réduit en poudre, chauffé dans un creuset, pour chasser l'acide nitrique, et fondu avec un peu de flux noir, qui réduit le plomb.

Le plomb pur a une couleur d'un gris bleuâtre, beaucoup d'éclat ; et quand il n'a pas été refroidi trop rapidement, il est si mou que, même en disques épais, on peut le ployer facilement, presque comme du cuir mouillé. Il déteint un peu, et laisse sur le papier et la toile une trace semblable à celle que produit le graphite. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,0314 ; d'après *Dulong et Petit*, 0,0293. Son poids spécifique est de 11,445 ; celui du plomb impur ne s'élève qu'à 11,352. Il n'augmente pas par le martelage. Le plomb peut être réduit en lames minces, mais il a peu de ténacité. Un fil de 3 millimètres environ d'épaisseur se rompt déjà quand on y suspend un poids de $14 \frac{3}{4}$ kilogrammes. Le plomb fondu se solidifie, d'après *Creighton*, à $+ 322 \frac{1}{4}$ degrés, et sa température ne s'élève pas, comme celle de l'étain et du bismuth, au moment de sa solidification. Il fond à $+ 325$ degrés, d'après *Rudberg*, et à $+ 334$ degrés, d'après *Kupffer*. Chauffé au rouge blanc, il entre en ébullition, et commence à se volatiliser ; si on le laisse refroidir lentement, il cristallise en pyramides à quatre faces, et, aux points saillants, en octaèdres réguliers. Le meilleur dissolvant du plomb est l'acide nitrique ; mais quand on ajoute à ce dernier de l'acide sulfurique, il ne se dissout, pour ainsi dire, point de plomb : l'acide chlorhydrique diminue aussi le pouvoir dissolvant de l'acide nitrique ; cela tient à ce qu'il se forme, dans les deux cas, des combinaisons très-peu solubles.

L'atome du plomb pèse 1294,498 ; il est représenté par Pb.

Oxydes de plomb. Le plomb a trois oxydes bien connus, un sous-oxyde, un oxyde jouant le rôle de base, et un peroxyde, susceptible de jouer le rôle d'un acide faible. Probablement il existe aussi, comme nous le verrons plus bas, un degré d'oxydation entre l'oxyde basique et le peroxyde. Le plomb n'a pas assez d'affinité pour l'oxygène pour que, en se dissolvant dans les acides, il puisse décomposer l'eau ; mais lorsqu'on le fait bouillir avec l'acide chlorhydrique, celui-ci se décompose en partie, et il se forme du chlorure plombique jusqu'à la saturation de la liqueur. Comme ce sel est d'autant moins soluble que l'acide est plus concentré, il est évident qu'un acide concentré en dissout moins qu'un acide

faible; et même celui-ci n'en dissout qu'une très-petite quantité.

Le plomb perd assez rapidement à l'air son éclat métallique; il prend une couleur grise foncée, vulgairement appelée gris de plomb, et qui paraît provenir d'une couche extrêmement mince d'oxyde. Dans un air parfaitement sec, il conserve très-longtemps son éclat métallique, tandis que, dans l'air humide, il ne tarde pas à se recouvrir d'un enduit gris foncé. Dans l'eau aérée, mais exempte d'acide carbonique, et d'ailleurs parfaitement pure, le plomb métallique brillant s'oxyde immédiatement, d'après *de Bonsdorff* : il s'entoure d'un nuage d'hydrate d'oxyde plombique, dont une petite quantité se dissout dans l'eau. Si le plomb se trouve déjà recouvert d'une couche de sousoxyde, il n'est pas attaqué par l'eau, pas même après un temps assez long.

Dans l'eau contenant tout à la fois de l'air et de l'acide carbonique, il se forme un composé de carbonate et d'hydrate d'oxyde plombique; lorsqu'on y plonge un morceau de plomb recouvert d'une couche de sousoxyde, et offrant à sa surface un point pur de sousoxyde, on voit que le composé indiqué se dépose dans ce point sous forme d'une végétation soyeuse, qui envahit aussi la couche de sousoxyde, lorsqu'elle vient à en être touchée. Après un temps assez long, on remarque çà et là des taches d'oxyde rouge (minium). La présence d'un carbonate alcalin dans l'eau n'empêche pas la formation de cette végétation. Le plomb s'oxyde également dans un courant de gaz hydrogène, où on le maintient fondu.

1° *Sousoxyde de plomb*. Il se forme quand le plomb métallique reste exposé à l'air. L'éclat du métal disparaît peu à peu, et il se recouvre d'une pellicule de couleur bleue grisâtre, qui devient de plus en plus foncée. Si l'on tient le plomb à une température élevée, qui cependant ne suffise pas pour le faire entrer en fusion, cette pellicule augmente d'épaisseur, et finit par devenir d'un noir grisâtre. Si l'on chauffe le métal jusqu'à ce qu'il soit fondu, la pellicule s'oxyde à l'instant même, et prend une couleur jaune brunâtre. On obtient ce sousoxyde en plus grande quantité, lorsqu'on soumet l'oxalate plombique à la distillation sèche : il se dégage un mélange de gaz oxyde et acide carboniques, et il reste dans la cornue une poudre d'un gris foncé. Ce mode de préparation a été découvert par *Dulong*. L'existence de ce sousoxyde a été souvent contestée; mais les expériences de *Boussingault*, et surtout celles de *Pelouze*, l'ont mise hors

de doute. Suivant *Pelouze*, on obtient sûrement ce sousoxyde en exposant l'oxalate plombique à une température de $+ 300^{\circ}$ dans une petite cornue plongeant dans un bain approprié, et en l'y maintenant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz.

Le sousoxyde de plomb est une poudre d'un noir velours, parfaitement homogène. Le mercure, avec lequel on le triture dans un mortier, n'en enlève pas de plomb, et une solution de sucre, avec laquelle on le fait digérer, ne se charge pas d'oxyde plombique; c'est ce qui réfute l'objection d'après laquelle le sousoxyde de plomb ne serait qu'un mélange intime de métal en poudre et d'oxyde plombique. Les acides tant étendus que concentrés le décomposent instantanément : il se dissout de l'oxyde plombique, et il se sépare du plomb métallique sous forme de flocons gris légers qui, étant comprimés, présentent un éclat métallique. La potasse et la soude caustiques le décomposent de la même manière. Chauffé en vase clos jusqu'à l'incandescence, le sousoxyde de plomb se change en un mélange de plomb et d'oxyde plombique; refroidi, il est verdâtre, ce qui tient au mélange de la couleur jaune de l'oxyde avec la couleur foncée du plomb. Chauffé en un point à l'air, il s'enflamme et continue à brûler, comme de l'amadou, jusqu'à ce qu'il se soit complètement transformé en oxyde plombique. Humecté de très-peu d'eau, il commence à absorber l'oxygène de l'air : il s'échauffe sensiblement, et se convertit enfin en hydrate d'oxyde plombique.

Le sousoxyde de plomb se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Plomb.....	96,281	2
Oxygène.....	3,719	1

Poids atomique, = 2689,997 ; formule, = Pb O ou Pb . Il ne joue pas, autant qu'on sache, le rôle de base salifiable : 2 atomes d'oxalate plombique donnent naissance à 1 atome de sousoxyde de plomb, à 3 atomes d'acide carbonique et à 1 atome d'oxyde carbonique; ces deux derniers s'en vont à l'état de gaz.

²*Oxyde plombique.* On l'obtient quand du plomb fondu s'oxyde à l'air, ou quand on dissout du plomb dans l'acide nitrique, qu'on évapore la dissolution jusqu'à siccité, et qu'on calcine le résidu dans un creuset de platine. Mais, pour avoir de l'oxyde plombique parfaitement pur, il faut employer des précautions

particulières : le nitrate plombique neutre attaque toujours un peu le platine, ce qui occasionne un mélange d'oxydes de platine et de plomb; ce mélange est, à la vérité, si peu considérable, qu'on peut le négliger dans la plupart des cas; mais il est toujours facile à découvrir. Dans un creuset de porcelaine, l'oxyde plombique pourrait s'emparer, pendant la fusion, d'une grande partie des éléments du vase. Pour obtenir l'oxyde plombique bien pur, on pulvérise l'oxyde platinifère, on le fait bouillir avec de l'eau et avec son poids de nitrate plombique, jusqu'à production d'un sel basique. On dissout ce sel dans une grande quantité d'eau bouillante (où il se dissout difficilement), et on filtre la solution bouillante; par le refroidissement, le sel basique se dépose sous forme de petits grains cristallins. La partie non dissoute est bouillie à diverses reprises avec la solution refroidie, jusqu'à ce que tout soit changé en sel basique cristallisé. On prend alors une petite portion de ce sel, on en fait une pâte peu épaisse, dont on recouvre l'intérieur d'un creuset de platine, et on la fait dessécher. Il vaut cependant mieux mêler l'eau-mère restante avec une solution de nitrate plombique: il se précipite une nouvelle quantité de sel basique, sous forme de flocons; on le lave, et on s'en sert ensuite pour enduire l'intérieur du creuset, car il se fixe plus solidement que le sel grenu. Ce dernier, avant d'être desséché, est fortement pressé; de manière qu'après la dessiccation il forme un gâteau, qu'on brise en morceaux, et qu'on place dans le creuset badigeonné et desséché. On munit celui-ci d'un couvercle, et on le chauffe au-dessus d'une lampe à alcool, à mèche cylindrique; on continue à chauffer jusqu'à ce que l'acide nitrique soit complètement détruit; il faut avoir soin que la masse ne devienne pas trop chaude pour entrer en fusion. Après le refroidissement, l'oxyde plombique reste sous forme d'une masse jaune serin. On retire ensuite les morceaux avec précaution, et on les débarrasse de l'enduit du creuset, qui pourrait y adhérer; car cet enduit contient toujours un peu de platine. On emploie le sel basique, parce qu'il ne fond pas comme le sel neutre.

L'oxyde plombique est jaune; mais il a une teinte jaune rougeâtre ou presque rouge; sa poudre est jaune rougeâtre. Les sels plombiques, qui sont décomposés par l'action du feu sans être fondus, par exemple le sousnitrate et l'oxalate, donnent un oxyde

pulvérulent, d'une couleur jaune de soufre très-belle, qui passe au rouge par la trituration. On l'appelait autrefois *massicot*. *Houtou-Labillardière* a trouvé qu'en dissolvant de l'oxyde plombique dans la soude caustique, et abandonnant la dissolution, pendant quelques mois, à l'action de l'air, l'oxyde cristallisait sous forme de dodécaèdres réguliers, blancs et demi-transparents, qui n'étaient pas altérés par l'action de la chaleur rouge, et qui, par conséquent, ne contenaient point d'eau. En examinant ces cristaux, il a trouvé qu'ils consistaient en oxyde plombique pur. Suivant *Payen*, ces cristaux octaédriques s'obtiennent parfaitement limpides et incolores, en ajoutant à une dissolution étendue d'acétate plombique un grand excès d'ammoniaque caustique, bouchant le flacon et abandonnant la liqueur à elle-même pendant quelques jours, le mieux dans un endroit où elle puisse être frappée par les rayons du soleil. D'après *Mitscherlich*, on obtient encore ces cristaux incolores, en saturant à chaud une solution étendue d'hydrate potassique avec la plus grande quantité possible d'oxyde plombique, et abandonnant la liqueur au repos; on les obtient également au moyen d'une solution concentrée d'oxyde plombique dans l'hydrate potassique, qu'on met à même d'absorber insensiblement l'acide carbonique de l'air. *Becquerel* a produit ces cristaux par la voie sèche, en dissolvant l'oxyde plombique, par la fusion, dans de l'hydrate potassique, comme je l'ai expliqué à propos de l'oxyde cuivrique, laissant la masse fondue se refroidir lentement, et l'épuisant ensuite par l'eau. L'oxyde plombique est resté sous la forme de petits cubes et sous celle de tables carrées. *Mitscherlich*, qui a examiné, avec une grande précision cristallographique, la forme cristalline de l'oxyde plombique, constata que les cristaux de cet oxyde n'appartiennent pas au système régulier, bien qu'ils s'en rapprochent beaucoup. Ces cristaux dérivent d'un octaèdre à base rhombe, et ils ont la même forme cristalline, soit qu'ils aient été produits par voie de dissolution ou par voie de fusion. L'oxyde plombique, tel qu'il s'obtient par l'affinage du plomb argentifère, pendant que l'oxyde fondu se refroidit lentement, se change d'ordinaire en paillettes rougeâtres, et se rencontre sous cette forme dans le commerce. Il porte alors le nom de *litharge*. Ce qui s'est d'abord solidifié constitue des masses jaunes, mais sensiblement cristallines, qui donnent une poudre rougeâtre semblable à celle de la litharge jaune. Les mêmes changements

de coloration se produisent aussi par la voie humide. Suivant une observation de *Mitscherlich*, une lessive de potasse, saturée bouillante d'oxyde plombique, laisse, pendant le refroidissement, déposer, sous forme de paillettes jaunes, une partie de l'oxyde dissous. Si la solution n'est pas complètement saturée, ce n'est qu'après le refroidissement de la liqueur qu'il se dépose d'abord des paillettes jaunes, et enfin des paillettes rouges. *Mitscherlich* trouva que l'oxyde rouge peut s'obtenir encore en plus grande quantité en versant la solution concentrée d'un sel de plomb dans une masse pâteuse bouillante, formée d'hydrate calcique et d'eau ; on maintient cette masse à l'ébullition, jusqu'à ce que le précipité d'oxyde plombique se soit converti en une poudre pesante, rouge, mêlée d'hydrate calcique en excès, qui, après le refroidissement, peut être facilement séparé par suspension. Suivant *Calvert*, une solution de soude caustique d'un certain degré de concentration (40 à 45 degrés à l'aréomètre) étant saturée à chaud avec de l'oxyde plombique, et refroidie lentement, l'oxyde se dépose en cristaux à peu près cubiques, d'un rouge rose. D'après le même chimiste, l'oxyde plombique, projeté en poudre sur de l'hydrate sodique fondu, devient instantanément rouge, presque comme du minium, et conserve cette couleur après le refroidissement. Ces oxydes rouges ne renferment pas plus d'oxygène que l'oxyde jaune, et, réduits en poudre, ils présentent la même couleur que la litharge. Les cristaux roses, chauffés au rouge, deviennent jaunes par le refroidissement, sans changer de forme cristalline. Tant qu'on n'aura à s'appuyer sur d'autres circonstances que sur de simples changements de coloration, on ne pourra guère attribuer ces particularités à des modifications isomériques. Au reste, l'oxyde plombique change de couleur par l'application de la chaleur : il devient d'un rouge foncé, et reprend sa couleur primitive par le refroidissement.—L'oxyde plombique fond au rouge vif, et donne une masse quelquefois transparente, d'un rouge brique foncé, qui se divise aisément en écailles cristallines, un peu flexibles. A une température plus élevée, une partie de l'oxyde se réduit, et du plomb métallique se rassemble au fond du vase : c'est ce qui arrive surtout quand on fond l'oxyde plombique à une très-haute température, dans des creusets d'argent ou de platine. Il attire lentement l'acide carbonique de l'air, et c'est pour cela qu'il se

dissout dans les acides, avec une effervescence d'autant plus forte que sa préparation date de plus loin.

D'après les expériences de *Guyton-Morveau*, l'oxyde plombique est soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans une eau qui contient la moindre trace de sel. La solution aqueuse rétablit la couleur bleue du papier de tournesol rouge; elle contient, suivant *Yarke*, $\frac{1}{12000}$, suivant *de Bonsdorff*, $\frac{1}{5000}$ d'oxyde plombique en dissolution. Elle brunit quand on y fait arriver du gaz sulfide hydrique, et elle est troublée par l'acide sulfurique. L'eau de source, au contraire, qui contient des sels; ne dissout point de plomb.

Si l'on précipite le nitrate ou l'acétate plombique par l'hydrate potassique, et qu'on fasse digérer le précipité avec un léger excès d'hydrate, celui-ci enlève tout l'acide ou sossel qui s'est formé, et dissout une petite portion d'oxyde. Le résidu est de l'*hydrate plombique*; cet hydrate est blanc. Pendant et après le lavage, il doit être préservé du contact de l'acide carbonique de l'air, car il l'absorbe avec facilité. Il supporte une température de $+ 100^{\circ}$ sans changer de couleur, et sans perdre son eau; mais un peu au delà de cette température, l'eau s'en va, tandis que l'oxyde devient rouge, et jaune après le refroidissement.

L'oxyde plombique se combine avec les alcalis et les terres. Ses combinaisons avec la potasse et la soude sont cristallisables. 11 parties de potasse et 13 parties de soude dissolvent 1 d'oxyde plombique. La dissolution est jaunâtre, et donne, par l'évaporation, des paillettes cristallines. Une dissolution de carbonate plombique est incolore. Du lait de chaux, bouilli avec de l'oxyde plombique, en dissout une petite portion. On s'est servi de cette dissolution pour teindre les cheveux en noir. Si l'on évapore la liqueur dans un appareil distillatoire, le composé cristallise en petites aiguilles qui contiennent $\frac{1}{10}$ d'oxyde plombique. La combinaison de la baryte avec cet oxyde ne cristallise pas. Quand on chauffe l'oxyde plombique avec des terres ou des oxydes métalliques, on obtient des verres qui entrent en fusion à une température bien plus basse que le cristal ordinaire. J'en parlerai plus au long à l'occasion du silicate plombique. — La facilité avec laquelle l'oxyde plombique entre en fusion et dissout les terres, fait qu'il perce les creusets. Les anciens chimistes ont fait beaucoup de recherches pour découvrir une matière propre à faire des creusets qui ne fussent

point attaqués par cet oxyde : le résultat de leurs travaux fut que rien ne lui résiste parfaitement, mais que les creusets qui opposent le plus de résistance à son action dissolvante sont ceux que l'on obtient avec de l'argile grossièrement pulvérisée, bien cuite et exempte de fer. On les fait fortement rougir avant de s'en servir. — D'après *Wöhler*, on obtient un composé d'oxyde plombique et d'oxyde argentique, en versant goutte à goutte un mélange de nitrate argentique et de nitrate plombique en excès dans une solution de potasse caustique, qui retient l'excès d'oxyde plombique en dissolution. Le composé est jaune, il noircit à la lumière solaire, donne du gaz oxygène par la calcination, et laisse un mélange d'oxyde plombique et d'argent métallique. Il renferme, en 100 parties, 34,2 parties d'oxyde argentique et 65,8 parties d'oxyde plombique, ou 1 atome d'oxyde argentique et 2 atomes d'oxyde plombique.

L'oxyde plombique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Plomb.....	92,83	1
Oxygène.....	7,17	1

Poids atomique, = 1394,498 ; formule, = PbO ou $\dot{\text{Pb}}$. C'est une très-forte base salifiable. L'hydrate renferme 3,876 pour cent d'eau = $\dot{\text{H}} + 2 \dot{\text{Pb}}$. L'oxyde plombique s'y trouve donc au même degré de saturation que dans la combinaison d'oxyde argentique qui vient d'être mentionnée. *Payen* prétend avoir trouvé un hydrate d'oxyde plombique, contenant 5,1 pour cent d'eau, = $\dot{\text{H}}^2\dot{\text{Pb}}^3$. Ceci est douteux.

3° *Suroxyde plombique*. On l'obtient, comme le suroxyde d'argent, en dirigeant les pôles d'une pile électrique dans la dissolution d'un sel plombique. Il se dépose sur le pôle positif, sous la forme de mamelons bruns, noirs et éclatants. Mais on se le procure plus facilement à l'aide du minium, qui est un oxyde plus oxygéné que l'oxyde plombique, et se rencontre dans le commerce, mais qui cependant renferme moins d'oxygène qu'il n'en faut pour former du suroxyde. A cet effet, on traite le minium pulvérulent avec beaucoup d'eau, et, pendant qu'on agite bien le mélange, on y fait arriver du gaz chlore, ou bien on le fait digérer avec de l'acide nitrique étendu pur, qu'on y verse. Dans le premier cas, il se forme du chlorure plombique, et, dans le dernier, du nitrate plombique dissous dans la liqueur, pendant que le suroxyde

plombique reste insoluble. Par le premier procédé on obtient plus de suroxyde, mais on ne le débarrasse pas aussi facilement du chlorure que du nitrate plombique qui s'y trouve mêlé; c'est pourquoi le dernier mode de préparation est généralement préféré. Si l'on s'est servi d'une quantité suffisante d'acide, le minium se transforme totalement en oxyde et en suroxyde plombiques. On décante le nitrate plombique, on lave avec de l'eau bouillante la poudre qui reste, et qui est d'un brun foncé, puis on la dessèche. D'après l'indication de *Becquerel*, lorsqu'on maintient pendant longtemps l'oxyde plombique en fusion avec de l'hydrate potassique, et qu'on traite ensuite par l'eau la masse refroidie lentement, on trouve, parmi les matières non dissoutes, du suroxyde plombique noir en tables hexagonales. — Le suroxyde plombique est d'une couleur brune foncée, presque noire, qui devient plus claire au bout d'un long espace de temps. Il est conducteur de l'électricité, et se fait remarquer comme un des électromoteurs négatifs les plus puissants; et, suivant *Rosenschiöld*, il surpasse, sous ce rapport, l'or et le platine. Par la calcination, il se convertit en oxyde plombique jaune, et dégage de l'oxygène. Quand on verse de l'ammoniaque sur cet oxyde, il est réduit, avec formation d'eau et de nitrate plombique. Avec l'acide nitreux il forme du nitrate plombique. En le broyant avec $\frac{1}{5}$ ou $\frac{1}{6}$ de soufre, il s'enflamme. L'acide chlorhydrique forme avec lui du gaz chlore et du chlorure plombique. Lorsqu'on le saisit avec les mains nues, surtout un peu humides, il répand une odeur très-désagréable de chlore ou de suroxyde hydrique, qui se conserve longtemps, et provient de ce que l'acide libre et le sel marin, qui font partie de la matière de la transpiration, réagissent simultanément sur lui et le décomposent. *Chevreul* a trouvé qu'en chauffant, dans un creuset de platine, de la potasse et du verre contenant de l'oxyde plombique, on voit ce dernier se convertir en plomb métallique qui s'allie au platine, et en suroxyde plombique qui reste sous forme de grains cristallins quand on dissout la masse dans l'eau. Le suroxyde plombique est employé dans les analyses chimiques pour séparer le gaz acide sulfureux d'un mélange de gaz. Il absorbe ce gaz avec beaucoup de facilité, en donnant naissance à du sulfate plombique. Quand on l'introduit dans l'acide sulfureux pur, il s'échauffe, d'après *Vogel*, au point de devenir rouge.

Suivant *Frémy*, il peut se combiner, par voie sèche, avec les

bases salifiables. Il est absorbé par l'hydrate potassique ou sodique en excès, avec lequel on le fait fondre dans un creuset d'argent ; lorsqu'on dissout la masse refroidie dans une petite quantité d'eau et qu'on évapore la solution, la combinaison potassique se dépose en cristaux. Mais ces cristaux ne se forment pas, à moins que la solution ne renferme un grand excès d'alcali ; le sel cristallisé est décomposé par l'eau : le suroxyde plombique reste non dissous, et l'eau se charge d'un composé de suroxyde plombique et d'alcali en grand excès. La solution alcaline, étendue de beaucoup d'eau, se colore en rouge foncé, et en peu de temps il se précipite du suroxyde plombique. C'est sous ce rapport que *Frémy* donne au suroxyde plombique le nom d'*acide plombique*. Lorsqu'on calcine à une douce chaleur et au contact de l'air les composés d'oxyde plombique avec des bases insolubles, on voit, d'après *Frémy*, l'oxyde se suroxygéner, et on obtient le suroxyde plombique combiné avec la base employée.

Le suroxyde plombique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Plomb.	86,62	1
Oxygène.....	13,38	2

Poids atomique, = 1494,498 ; formule, = Pb O^2 ou Pb^{b} . Sa capacité de saturation comme acide est, d'après *Frémy*, = 6,69, ou la moitié de l'oxygène qu'il contient.

Le *minium* est une matière colorante rouge, qui se vend dans le commerce, et qu'on rencontre quelquefois, quoique rarement, dans le règne minéral. On l'obtient en grand, en prenant de l'oxyde plombique réduit en poudre fine par la trituration et la lévigation, le calcinant jusqu'au rouge naissant dans des fourneaux particuliers, puis fermant tous les courants d'air, et laissant refroidir l'oxyde avec le fourneau, après en avoir retiré le combustible. Plus le refroidissement est lent, mieux l'opération marche. Refroidi jusqu'à un certain point, l'oxyde plombique s'oxyde aux dépens de l'air ; mais il faut que le refroidissement du fourneau s'opère avec assez de lenteur pour que cette température se maintienne pendant le temps nécessaire à la conversion totale de l'oxyde plombique en minium. Il n'est pas facile de conduire cette opération de manière à convertir tout l'oxyde plombique en minium ; c'est pourquoi on est quelquefois obligé de recourir à la suspension et à la lévigation, et de le calciner de nouveau. Pour l'usage du commerce,

on ne cherche qu'à lui donner la couleur appropriée. Comme composé chimique, il doit être exempt de l'oxyde plombique restant, qui ne s'est pas complètement suroxydé. On y parvient facilement en le faisant digérer à une douce chaleur avec une solution un peu étendue de potasse caustique ou sodique; qui dissout l'oxyde plombique sans attaquer le composé rouge. L'expérience ne réussit point avec les acides étendus, pas même avec l'acide acétique; car ils agissent en même temps sur le minium, qui prend une teinte brune par le suroxyde qui se produit.

D'après *Levol*, on peut se procurer le minium encore par d'autres procédés. On chauffe 4 parties d'oxyde plombique bien trituré, avec 1 partie de chlorate potassique. L'oxyde se change d'abord en suroxyde. Si l'on ne veut avoir que ce dernier, on arrête là l'opération; et on lave l'oxyde à l'eau bouillante. Si l'on continue, au contraire, à chauffer jusqu'au rouge sombre, il se dégage du gaz oxygène; dès que celui-ci a cessé de se dégager, la masse s'est épaissie, et se trouve changée en minium. Cependant il faut encore continuer l'application de la chaleur jusqu'à ce que le minium présente sur les bords quelques indices d'une décomposition commençante, afin d'être bien sûr qu'il n'y reste pas de suroxyde. Après avoir enlevé le sel par le lavage, on fait bouillir le minium avec de l'eau contenant de l'hydrate potassique, pour extraire l'oxyde plombique qui aurait pu s'y former. Le produit, ainsi obtenu et bien lavé, constitue une poudre fine, d'un beau rouge avec une teinte orange. — On peut en outre préparer le minium en faisant bouillir le suroxyde plombique avec une solution d'oxyde plombique dans la potasse, jusqu'à ce qu'il se forme une poudre rouge d'ocre; cette poudre renferme d'ordinaire un peu de suroxyde, qui s'enlève par la digestion avec une solution d'acide oxalique: celui-ci décompose le suroxyde pour former de l'oxalate plombique, qui est séparé par une lessive alcaline. Le minium ainsi obtenu est rouge foncé, car il est plus compacte, et présente çà et là quelques parties cristallines.

Le minium a une couleur particulière d'un beau rouge clair. Soumis à une forte calcination, il perd de l'oxygène et se réduit à l'état d'oxyde, qui reste avec une couleur jaune après le refroidissement. Pendant l'application de la chaleur, il est d'une couleur foncée, et devient à la fin noir; mais il repasse au rouge, s'il est refroidi avant sa décomposition. Les acides le décomposent

en oxyde qui se dissout, et en suroxyde qui se sépare. L'acide acétique concentré fait cependant exception : il se combine avec le minium pour former un sel blanc, qui est soluble dans un excès d'acide concentré. La solution est incolore ; mais elle commence peu à peu à se colorer en brun et à déposer du suroxyde, ce qui a lieu aussitôt que la solution est étendue d'eau.

D'après les analyses de *Dumas*, le minium se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Plomb.	90,662	3
Oxygène.	9,338	4

Poids atomique, = 4283,494. *Dumas* le considère comme formé de 2 atomes d'oxyde et de 1 atome de suroxyde, ou, en centièmes, de 65,110 d'oxyde et de 34,890 de suroxyde, = Pb^2Pb ; cette manière de voir est généralement adoptée. Mais la combinaison de 3 atomes de radical et de 4 atomes d'oxygène se présente pour plusieurs autres métaux dont la composition rationnelle peut être démontrée, = $\text{R} + \text{R}$, en désignant par R le radical. Comme le suroxyde plombique n'est pas soluble dans l'acide acétique, et que le minium s'y dissout, il paraît vraisemblable que le minium ne renferme pas le suroxyde tout formé; mais qu'au lieu de celui-ci il renferme un autre oxyde plus élevé, soluble dans l'acide acétique, mais décomposable, par l'action des acides, en oxyde et en suroxyde plombique. Cet oxyde serait alors formé de 2 atomes de plomb et de 3 atomes d'oxygène.

D'après les expériences de *Winckelblech*, cet oxyde semble pouvoir être obtenu à l'état isolé. *Winckelblech* fit dissoudre de l'hydrate plombique récemment précipité dans une lessive de potasse caustique, et mêla la liqueur avec une dissolution de chlorite sodique exempte de chaux. Le mélange resta quelques minutes limpide, puis il commença à se troubler, et à déposer une poudre d'un jaune rouge, extrêmement fine. Cette poudre, lavée et desséchée, retenait de l'eau avec opiniâtreté; elle fut décomposée en oxyde et en suroxyde plombiques par l'acide sulfurique étendu, ainsi que par les acides nitrique et acétique. Traitée par les acides oxalique et formique, elle donnait du gaz acide carbonique et de l'oxalate ou formiate plombique. Avec l'acide chlorhydrique concentré, il formait un chlorure jaune soluble, qui bientôt après laissa dégager du gaz chlore et déposer du chlorure de plomb; mais, immédiatement mêlé avec de l'hydrate potassique

en excès, ce chlorure abandonnait l'oxyde intact et sans être redissous par la potasse. Décomposé par la calcination, il donna 3,46 pour cent de gaz oxygène et 96,54 pour cent d'oxyde plombique jaune, ce qui s'accorde tout à fait avec la composition suivante :

	Centièmes.	Atomes.
Plomb.	89,62	2
Oxygène.	10,38	3

Poids atomique, = 2888,996 ; formule, = PbO^3 ou $\ddot{\text{Pb}}$. Ces expériences semblent donc démontrer que *Winckelblech* est en effet parvenu à obtenir le sesquioxyde plombique supposé existant dans le minium, ainsi que le chlorure correspondant.

Le minium se compose alors de 32,555 pour cent d'oxyde et de 67,445 pour cent de sesquioxyde, = $\dot{\text{Pb}} + \ddot{\text{Pb}}$, ce qui correspond exactement à plusieurs autres combinaisons analogues, formées de 3 atomes de métal et de 4 atomes d'oxygène.

Houtou-Labillardière a décrit un oxyde plombique rouge cristallisé, qui s'était accidentellement formé dans un fourneau où l'on brûlait du minium. Décomposé par l'acide nitrique, ce produit cristallin ne laissa qu'un quart de son poids de suroxyde plombique, ce qui s'accorde avec une combinaison de 2 atomes d'oxyde et de 1 atome de sesquioxyde plombiques, = $2\dot{\text{Pb}} + \ddot{\text{Pb}}$.

Sulfures de plomb. Le plomb se combine en plusieurs proportions avec le soufre : la combinaison la mieux connue est celle qui constitue le *sulfure plombique*. On la rencontre dans la nature, où elle se présente assez généralement sous forme de cristaux cubiques. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *galène*. Son poids spécifique est de 7,585.

Ce même composé s'obtient artificiellement, en faisant fondre ensemble du plomb et du soufre. La combinaison s'effectue avec une faible incandescence, et on obtient une masse poreuse, grise, qui contient des traces d'hydrogène, et qui prend une texture cristalline et un bel éclat métallique lorsqu'on la chauffe en vase clos jusqu'au rouge blanc. Elle ne fond qu'à une température très-élevée, et commence en même temps à se sublimer. Les débris des fourneaux qui ont servi à fondre le sulfure de plomb en grand, fournissent souvent de très-beaux cristaux cubiques de ce composé, résultant d'une pareille sublimation. — En faisant fondre de l'oxyde plombique avec du soufre, on obtient un mélange de sulfate et de sulfure plombiques.

Par la voie humide on se procure le sulfure plombique, en mettant du sulfide hydrique en contact avec un sel plombique quelconque. Le précipité qui se forme au premier instant, et qui se trouve délayé dans la liqueur, est brunâtre; mais, en se rassemblant, il devient parfaitement noir (1).

Le sulfure plombique est une sulfobase très-énergique. Il est totalement insoluble dans les alcalis; l'acide nitrique le décompose facilement, et le transforme en nitrate et en sulfate plombiques, en mettant une certaine quantité de soufre à nu. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Si on le fait fondre avec du carbonate potassique, on obtient, d'après *Berthier*, la moitié du plomb; mais si l'on ajoute en même temps 10 à 15 pour cent de fer, tout le plomb est mis en liberté.

Le sulfure plombique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Plomb.	86,55	1
Soufre.	13,45	1

Poids atomique, = 1495,663; formule, = PbS ou Pb.

Le plomb possède, d'après les expériences de *Bredberg*, deux degrés moins élevés de sulfuration. On prépare le *soussulfure plombeux* en mêlant exactement 25 parties de galène en poudre fine avec 21,6 parties de plomb en grenaille, et faisant fondre le mélange dans un creuset de charbon, sans y rien ajouter. On obtient un culot de couleur plombée un peu foncée, que l'on peut couper au couteau, et dont la cassure est grenue. Il contient, d'après l'analyse de *Bredberg*, 3,818 pour cent de soufre, c'est-à-dire que 100 parties de métal y sont combinées avec 3,96 parties de soufre; ce qui est le quart de la quantité de soufre que renferme le précèdent. Par conséquent, ce soussulfure résulte de la combinaison de 4 atomes de plomb avec 1 atome de soufre, = Pb⁴S.

(1) Autrefois on adoucissait souvent les vins aigres en y ajoutant du plomb; pour découvrir la présence de ce dernier, on employait un réactif portant le nom de *liqueur d'épreuve*. C'était une dissolution de sulfure de calcium, précipitée par un excès d'acide, filtrée et conservée dans un flacon bien bouché. Dans cet état, on pouvait la considérer comme une eau acide, chargée de gaz sulfide hydrique. Mêlée avec le vin, elle lui faisait prendre une couleur noire quand il contenait du plomb; l'acide libre empêchait la réaction du sulfide hydrique sur le fer.

On obtient le *soussulfure plombique* en mêlant les mêmes substances et dans les mêmes proportions, et faisant fondre le mélange avec du borax dans un creuset de Hesse. Il se présente sous forme d'une masse fondue, qui s'aplatit un peu sous le marteau. Sa cassure est cristalline et lamelleuse. Il contient 7,207 pour cent de soufre; 100 parties de plomb y sont combinées avec moitié moins de soufre que dans la galène. Il est formé de 2 atomes de plomb et 1 atome de soufre, = Pb_2S .

Bredberg explique la formation de ces degrés de sulfuration, en admettant que, dans le premier cas, il se volatilise du plomb, jusqu'à ce qu'il reste une combinaison qui n'en abandonne plus; tandis que, dans le second, le métal s'oxyde et se dissout dans le borax, jusqu'à ce qu'il reste une combinaison qui résiste à l'action dissolvante du borax. Ces degrés de sulfuration du plomb et les soussulfures correspondants de quelques autres métaux, par exemple, du fer et du cuivre, se rencontrent, d'après *Bredberg*, dans les sulfures métalliques qui se produisent pendant l'extraction du cuivre, du plomb et de l'argent dans les usines.

Les degrés plus élevés de sulfuration du plomb (persulfures) sont peu connus. Si l'on expose du suroxyde plombique, rouge ou brun, à l'action du gaz sulfure hydrique, on obtient des combinaisons de plomb avec plus de soufre, mais qui n'ont point encore été examinées. Quand on mêle un sel plombique avec la dissolution d'un quintisulfure de potassium, il se forme au premier instant un précipité d'un beau rouge de sang, qui ne tarde pas à se décomposer dans la liqueur, et à devenir noir. Ce précipité rouge est une combinaison de plomb avec une plus grande quantité de soufre, dont l'excès se sépare peu de temps après la précipitation; de sorte qu'il reste du sulfure plombique de couleur noire, mêlé avec du soufre.

Phosphure de plomb. Il est difficile de combiner, par la fusion, le plomb avec le phosphore: ce dernier se volatilise en grande partie à la chaleur rouge. Si l'on mêle une dissolution de phosphore dans l'alcool ou l'éther avec une dissolution de plomb, il se précipite du phosphure de plomb sous forme de poudre noire. On obtient le même phosphure quand on fait passer du gaz phosphure d'hydrogène à travers la dissolution d'un sel plombique; mais l'affinité en vertu de laquelle la combinaison s'est opérée, est si faible, que la majeure partie du phosphore distille avant que la

masse entre en fusion. Le phosphore fondu contient fort peu de phosphore; il est un peu plus blanc que le plomb; on peut le couper au couteau; mais il se brise par le choc du marteau.

Le carbone se combine aisément avec le plomb au moment où ce dernier se réduit. Si l'on mêle de l'oxyde plombique trituré avec de la poudre de charbon, et qu'on calcine le mélange dans un creuset couvert, on obtient une poudre noire, qui est du carbure de plomb. Chauffé dans un creuset non couvert, ce carbure prend feu, et brûle sans flamme; le charbon est oxydé, et le plomb se sépare à l'état de petits globules métalliques. Quand on chauffe du cyanure plombique en vase clos, on obtient aussi du carbure de plomb, et il se dégage du gaz nitrogène. Les résidus qui proviennent de la distillation sèche des sels plombiques à acides végétaux, consistent aussi en carbure de plomb, parfois pyrophorique.

Boronitruure de plomb. On ne connaît pas encore de combinaison de plomb avec l'hydrogène, le nitrogène ou le bore. Mais *Balmain* a découvert une combinaison de plomb avec le nitrure de bore: on l'obtient en mêlant 3 atomes de cyanure plombique avec 2 atomes d'acide borique anhydre, calcinant le mélange au blanc dans un creuset bien couvert, puis le digérant avec l'acide nitrique, le lavant et le desséchant. C'est un corps blanc pulvérulent, qui ne se dissout ni dans l'eau régale, ni dans les dissolvants alcalins, et qui a la même stabilité que les composés de potassium et d'argent, dont il a été déjà fait mention.

Alliages de plomb. Le plomb se combine facilement avec la plupart des métaux. Fondu avec un quart de son volume de *potassium*, il donne une masse solide, cassante, dont la cassure est à grain fin, et que l'air et l'eau décomposent facilement. En le faisant fondre avec un quart de son volume de *sodium*, il s'y combine avec dégagement de lumière, en donnant naissance à un globule métallique, bleuâtre et malléable, que l'eau et l'air décomposent avec lenteur. Avec un tiers de son volume de *sodium*, le plomb forme une masse non malléable, qui se décompose avec facilité. Ces alliages peuvent aussi être produits par la fusion du plomb avec les surtartrates alcalins; mais, dans ce cas, ils contiennent peu de métal alcalin.

Le plomb et le *sélénium* se combinent avec dégagement de lumière, et produisent, par leur union, une masse poreuse, d'un gris clair, qui n'entre pas en fusion à la chaleur rouge. Elle est

molle, et prend, avec le poli, une couleur blanche argentine. Quand on la chauffe à feu nu, il se dégage d'abord un peu de sélénium ; puis, à une température plus élevée, il se volatilise du séléniure de plomb sous forme d'une fumée épaisse, et le résidu entre en fusion à l'aide d'une forte chaleur. En grillant du séléniure de plomb au chalumeau sur du charbon, il se transforme peu à peu en soussélénite plombique, qui finit par pénétrer tout d'un coup dans le charbon, en laissant une pellicule douée d'un éclat argentin, et qui consiste en séléniure plombique réduit. Le plomb pur se combine, à une température élevée, avec une petite quantité de séléniure plombique, qui le rend plus blanc, et diminue sa fusibilité et sa ductilité. On rencontre le séléniure plombique dans le Hartz, et, en petite quantité, dans la galène cubique, conchoïde, des mines de cuivre, à Âtwidaberg et à Fahlun. Le séléniure du Hartz a beaucoup de ressemblance avec la galène.

Le *tellurure de plomb* constitue un minéral qu'on trouve à Nagyag, dans la Transylvanie, et dans la mine Savodinsky, dans l'Altaï. Il ressemble à la galène, excepté qu'il a un éclat plus argentin. Il contient 1 atome de chaque élément, = Pb Te.

Le plomb et l'*arsenic* produisent, quand on les fond ensemble, une masse métallique cassante, à texture lamelleuse, qui contient environ un sixième d'arsenic. Pour préparer la grenaille de plomb, on ajoute un peu d'arsenic au plomb, qui alors s'arrondit mieux. C'est à Southwark, en Angleterre, qu'on a commencé à préparer des dragées de plomb, en faisant tomber le métal, sous forme de gouttes, du haut d'une tour. Avant cette époque, on le coulait dans l'eau à travers un tamis. La dragée la plus belle et la plus ronde se fabrique dans un puits de la mine de Fahlun, dans lequel on fait tomber le métal fondu. Pour avoir l'arséniure de plomb nécessaire à cette opération, il suffit de faire fondre le plomb avec de l'acide arsénieux ; il se forme ainsi de l'arséniate et de l'arséniure plombiques.

Le *tungstène* s'allie au plomb. Quatre parties de plomb et une partie de tungstène forment un alliage d'un brun sale et foncé, ayant peu d'éclat. Il est poreux et un peu malléable ; mais il ne tarde pas à se réduire en paillettes. Très-peu de *molybdène* rend le plomb plus blanc, tandis qu'une plus grande quantité de ce métal le rend noir et cassant.

Avec parties égales d'*antimoine*, le plomb donne une masse po-

reuse et cassante ; avec un tiers d'antimoine , il produit un alliage malléable , mais poreux et dur ; avec un quart jusqu'à un seizième d'antimoine , il forme la combinaison dont on se sert ordinairement pour fondre les caractères typographiques. Quelquefois on ajoute à cet alliage un peu de zinc ou de bismuth.

J'ai parlé des combinaisons du plomb avec les métaux nobles , en décrivant ces derniers.

Lorsqu'on fait fondre une partie d'*iridium* avec huit parties de plomb , on obtient un alliage malléable , qui est plus dur que le plomb ; quand on le soumet à la coupellation , l'*iridium* reste sous forme d'une poudre grossière , de couleur foncée.

Le *mercure* se combine très-aisément avec le plomb. L'amalgame qui en résulte est cristallisable ; il a un poids spécifique supérieur à celui des deux métaux pris isolément. Un amalgame de trois parties de mercure , d'une de plomb et d'une de bismuth , est si liquide , qu'on peut le passer à travers une peau chamoisée , comme le mercure pur.

Le plomb ne se combine que difficilement avec le *cuivre* , et seulement au rouge blanc ; pour que l'alliage se conserve , il faut se hâter de le couler et de le faire refroidir. Quand on le chauffe ensuite jusqu'à la température où le plomb entre en fusion , ce dernier s'écoule , et le cuivre reste presque pur , sous forme d'une masse poreuse. Si le mélange contient de l'argent , celui-ci est entraîné par le plomb. Une petite quantité de plomb fait perdre au cuivre sa malléabilité , et le rend par conséquent impropre à être allié à l'or. Le cuivre exploité à Fahlun et à Åtvidaberg contient souvent un peu de plomb , provenant de la galène disséminée dans la mine de cuivre.

En alliant le plomb au *bismuth* , on obtient un culot métallique gris foncé , qui est malléable tant que la quantité du bismuth n'excède pas celle du plomb. La ténacité du plomb est augmentée par le bismuth , et *Muschenbroek* a trouvé qu'un alliage de trois parties de plomb et de deux de bismuth était dix fois plus tenace que le plomb pur. D'après *Rudberg* , un alliage de plomb et de bismuth se solidifie à $+129$ degrés. A l'instar de l'alliage d'étain et de bismuth dont il a été question plus haut , il a différents points de séparation , suivant les proportions relatives des deux métaux. Ce chimiste n'a pas déterminé la composition de l'alliage , qui , sans avoir de point de séparation , se solidifie à $+129$ degrés ;

mais il a trouvé qu'en fondant ensemble trois atomes de bismuth et 1 atome de plomb, on obtient un alliage qui, au moment de la congélation, se dilate assez fortement pour briser facilement la boule d'un thermomètre qu'on y a plongée.

Ce n'est pas chose aisée que de séparer quantitativement le plomb et le bismuth. Plusieurs méthodes qui ont été indiquées ne remplissent pas leur but. Celle que *A. Stromeyer* a trouvée la plus digne de confiance consiste à oxyder l'alliage au moyen de l'acide nitrique, à dissoudre l'oxyde plombique dans la potasse caustique, qui ne dissout pas l'oxyde bismuthique, et à peser celui-ci après l'avoir lavé. L'oxyde plombique est précipité par l'acide nitrique, dont on ajoute une quantité suffisante pour que le précipité se redissolve; après quoi l'oxyde est précipité à l'aide du carbonate ou de l'oxalate potassique.

Le plomb et l'étain s'allient en toutes proportions. En faisant fondre ensemble deux parties d'étain et une de plomb en volumes, on obtient, d'après *Kupffer*, un alliage dont le poids spécifique est la moyenne de celle des deux métaux. Mais quand on ajoute une plus grande proportion d'étain, la combinaison augmente de volume, et sa densité diminue. *Rudberg* a trouvé qu'un alliage d'étain et de plomb se solidifie à + 187 degrés. Ce point de solidification appartient à l'alliage qui est formé de trois atomes d'étain et un atome de plomb, = Pb Sn^3 , et qui n'a pas de point de séparation. Lorsqu'on fond 1 atome de plomb avec 2 atomes d'étain, le point de séparation est à + 200 degrés; ce point se trouve porté à + 240 degrés, à + 270 degrés, ou à + 280 degrés, suivant que l'alliage contient 1 atome des deux métaux, 1 atome d'étain et 2 atomes de plomb, ou 1 atome d'étain et 3 de plomb. L'alliage de plomb et d'étain sert à la fabrication des tuyaux d'orgue; et tout l'étain qu'emploient les potiers d'étain renferme un peu de plomb. L'étain dont on fait, en Suède, différents ustensiles, peut être de trois espèces: l'une contenant 3 pour cent, l'autre 17 pour cent, et la troisième 50 pour cent de plomb. L'emploi de cette dernière espèce n'est permis que pour de petits objets, tels que des jouets d'enfants et autres choses semblables. On a essayé de déterminer la quantité de plomb contenue dans l'étain, au moyen du poids spécifique; mais comme le mélange augmente de volume pendant la fusion, et acquiert un poids spécifique inférieur à celui qu'il devrait avoir d'après le calcul, on ne peut guère se servir de ce

moyen. Avec parties égales de plomb et d'étain, on prépare la soudure des ferblantiers. Cette combinaison est remarquable par la facilité avec laquelle elle s'enflamme à la chaleur rouge, et continue à brûler sans le secours de la chaleur extérieure; l'oxyde qui se forme dans ce cas produit des végétations semblables à des choux-fleurs. Quelquefois même ce mélange d'oxydes s'échauffe à un tel point, qu'il se volatilise en grande partie. C'est lui qui fait la base de l'émail ordinaire et de l'émail des poêles blancs d'appartement. 19 parties de plomb et 29 parties d'étain donnent un alliage très-fusible, avec lequel on fait ce qu'on appelle les brillants de Fahlun : on réunit quelques tubes de verre, qui, soudés chacun à l'une de leurs extrémités, ont été taillés en manière de brillants et bien polis; puis on en forme la figure de brillants assemblés, que l'on veut imiter; ensuite on fait fondre le mélange, et quand il est assez refroidi pour qu'il en reste un peu d'adhérent à un morceau de verre qu'on y enfonce, on écume bien la surface avec une carte, et on plonge les tubes taillés dans le métal limpide, dont une couche mince se solidifie sur le verre; cette couche se détache facilement après le refroidissement, et ressemble alors à un assemblage de pierres taillées en relief. Si l'on encadre une grande lentille dans un disque de liège, et qu'on la plonge de même dans le métal bien écumé, on obtient un miroir ardent, dont la distance focale est moitié de celle de la lentille. Je me suis souvent procuré d'excellents miroirs ardents, en plongeant dans cet alliage de grandes cornues, à l'aide desquelles j'obtenais un segment de 20 degrés. Ces miroirs ont besoin d'y être plongés plusieurs fois de suite pour acquérir l'épaisseur convenable, et il faut en garantir le côté postérieur avec du plâtre. Le côté poli se conserve très-bien à l'air, lorsqu'on le garantit de la poussière; mais on ne peut point y toucher ni le nettoyer, sans qu'il se raye et perde son poli. Un mélange d'une partie de plomb, d'une d'étain et de deux de bismuth, ou de huit parties de bismuth, de cinq de plomb et de trois d'étain, est si fusible, qu'il fond dans l'eau bouillante. Suivant *Erman* fils, l'alliage, fait dans les premières proportions, change de volume par la chaleur, d'une manière très-singulière. Si l'on suppose son volume à zéro égal 100, il augmente régulièrement jusqu'à +44 degrés, température à laquelle il est de 100,83; si on le chauffe davantage, il se condense jusqu'à ce que, entre +57 et +58 degrés, il ait repris le même

volume qu'à zéro; il continue à se condenser jusqu'à 68,8 degrés, où son volume est = 99,389; à partir de ce point, il recommence à se dilater; de sorte qu'à + 87,5 degrés il atteint pour la troisième fois le même volume qu'à 00. A + 93,75 il entre en fusion, et son volume est alors de 100,86. — L'alliage fait dans la dernière des deux proportions précipitées, a été découvert par *Newton*; de là le nom d'alliage fusible de *Newton*, qu'on lui a donné. Si on le plonge rapidement dans de l'eau froide, qu'on l'en retire de suite et qu'on le prenne dans la main, il redevient assez chaud, au bout de quelques instants, pour brûler les doigts. Cette action doit, d'après *Warrington*, être attribuée à une disposition cristalline des particules. Si on laisse le mélange refroidir brusquement, et qu'on le divise aussitôt après le refroidissement, on voit qu'il a une cassure lisse, brillante, presque vitreuse. Mais, après avoir présenté le phénomène de calorification, la cassure est mate et grenue. Le dégagement de chaleur est ensuite produit par une sorte de cristallisation. Suivant *Warrington*, la température s'élève environ de 38° au-dessus de celle que le métal avait au commencement de l'application de la chaleur. Si l'on ajoute à la masse un seizième de son poids de mercure, elle devient encore plus fusible. On en fait des cuillers à thé, qui se ramollissent et fondent quand on les plonge dans une infusion de thé bien chaude. Pour étamer avec cet alliage l'intérieur des tubes de verre, on place un bout du tube dans l'alliage fondu, on aspire par l'autre bout pour y faire monter l'alliage, et on le laisse sortir de suite; il reste alors sur la paroi interne du tube une mince pellicule miroitante. J'ai déjà dit, en parlant de l'étain, qu'un alliage semblable sert à étamer les globes de verre. On obtient un alliage qui se solidifie à + 60 degrés, mais qui, d'après *Goebel*, est encore parfaitement liquide à + 75 degrés, en faisant fondre, dans un creuset, 17,7 parties d'étain, 31 parties de plomb et 49,7 parties de bismuth, et délayant dans ce mélange encore liquide 10,13 parties de mercure préalablement chauffé. *Goebel* croit que ce mélange peut servir avec avantage à injecter certaines préparations anatomiques. *Dobereiner* a remarqué qu'en faisant un mélange de 118 parties de râpure d'étain, 201 de planure de plomb, 284 de bismuth réduit en poudre fine, 1616 de mercure à + 18 degrés, la température s'abaisse de + 18 — à 10 degrés, par la dissolution des métaux solides.

Tout le monde connaît les usages du plomb pour couvrir les toits des édifices, pour faire des réservoirs, des tuyaux de conduite, des ustensiles propres à faire bouillir certains liquides, etc. Dans l'art de la teinture, on se sert de l'acétate plombique pour préparer les acétates aluminique et ferrique, qui sont des mordants d'un usage très-étendu. En médecine, on emploie les sels plombiques à l'extérieur et à l'intérieur. Pris intérieurement, ils agissent comme substances astringentes. On n'administre guère que l'acétate, et on le donne dans des hémorragies, ainsi que dans les accidents hectiques. L'usage longtemps prolongé de ce sel développe des affections scorbutiques. Prises à fortes doses, les préparations de plomb produisent une espèce de constipation, de paralysie des intestins et d'affreuses douleurs d'entrailles, symptômes dont l'ensemble est désigné sous le nom de *colique de plomb*. Les ouvriers qui travaillent dans les manufactures de céruse et de sucre de plomb sont exposés à cette maladie, quand ils travaillent sans que leurs mains soient garnies de gants; et chez eux elle est d'autant plus dangereuse qu'elle se développe d'une manière lente: aussi produit-elle alors des douleurs plus fortes, qui résistent avec une grande opiniâtreté aux secours de la médecine; souvent les bras et les jambes sont frappés de paralysie, et la maladie devient incurable.

13. *Cadmium.*

Ce métal a été découvert au commencement de l'année 1818. L'année précédente, la fabrique de produits chimiques, à Schönebeck, avait fourni à plusieurs pharmaciens allemands un oxyde zincique impur, qu'on avait obtenu en Silésie en procédant à la réduction du zinc, et que l'on avait débarrassé par la lévigation des impuretés qui pouvaient s'y trouver à l'état de simple mélange. Cet oxyde zincique fut rejeté en plusieurs endroits par les médecins, parce qu'on trouva qu'après l'avoir dissous dans un acide, il donnait, avec le sulfide hydrique, un précipité jaune, que l'on supposa provenir de la présence de l'arsenic. Ces observations furent faites sur différents points, de manière que plusieurs personnes, éloignées les unes des autres, se trouvèrent conduites à analyser en même temps l'oxyde en question, et firent simultanément la découverte du nouveau métal. La première notice imprimée, publiée à ce sujet, fut celle que *Roloff* inséra dans le ca-

hier d'avril 1818 du *Journal médical de Hufeland*. Peu de temps après, *Hermann*, propriétaire de la fabrique de Schönebeck, annonça qu'il avait trouvé un métal nouveau dans l'oxyde zincique de Silésie. Là-dessus *Stromeyer*, à qui principalement nous sommes redevables de ce que nous savons sur ce métal, rappela que, dès la fin de l'année 1817, il l'avait trouvé dans l'oxyde zincique impur, et dans plusieurs minerais zincifères, et qu'il lui avait donné le nom de *cadmium*, tiré de *cadmia fossilis*, dénomination sous laquelle on désignait autrefois le minerai ordinaire de zinc.

On ne connaît qu'un seul minerai de cadmium, le sulfure; encore ne se rencontre-t-il que très-rarement. Le cadmium existe, surtout en Silésie, dans plusieurs minerais de zinc, mais toujours en très-petite quantité; il est facile de reconnaître sa présence au moyen d'un chalumeau; car, à la première impression du feu de réduction, les minéraux cadmifères tapissent le charbon tout autour d'eux d'un cercle jaune rougeâtre d'oxyde cadmique. Pour obtenir le cadmium, on s'est presque toujours servi jusqu'à présent de l'oxyde zincique impur de Silésie, qui en contient, suivant *Hermann*, depuis $1 \frac{1}{2}$ jusqu'à 11 pour cent. Pour extraire le cadmium du minéral qui le renferme, on dissout ce dernier dans l'acide sulfurique, on étend d'eau la dissolution qui doit contenir un excès d'acide, et on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité jaune. Ce précipité est du sulfure de cadmium. On le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, on chasse l'excès d'acide par l'évaporation, puis on dissout le sel dans l'eau, et on le précipite par le carbonate ammoniac. Il faut mettre un excès de ce dernier pour dissoudre le cuivre ou le zinc qui aurait pu être précipité par le gaz sulfide hydrique. On fait rougir le carbonate cadmique ainsi obtenu, on le mêle avec du noir de fumée calciné, et on chauffe le mélange dans une cornue de verre ou de porcelaine, jusqu'au rouge obscur; l'oxyde se réduit et le métal distille. Le cadmium, dissous dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, peut aussi être précipité par une douce digestion avec du zinc distillé: le précipité est ensuite lavé et fondu. Mais, de cette manière, on ne l'obtient guère exempt de zinc. *Herapath* a fait voir que l'on peut, en fabriquant le zinc, obtenir facilement du cadmium à l'aide d'une disposition convenable. Quand, après avoir réduit le zinc, on le distille *per descensum*, comme je le dirai plus bas, les pre-

nières portions du gaz métallique qui se dégage prennent feu, si le tube est ouvert, et brûlent avec une flamme brune. En Angleterre, les ouvriers ont l'habitude de le laisser brûler jusqu'à ce que la flamme devienne blanche, époque à laquelle ils ajoutent au tube une allonge par laquelle les vapeurs de zinc sont conduites dans de l'eau. La flamme brune provient du cadmium qui se réduit et se volatilise le premier, et l'on peut recueillir l'enduit brun d'oxyde qui résulte de la combustion, ou, ce qui vaut encore mieux, condenser à part la portion de métal qui distille la première, la dissoudre ensuite dans l'acide sulfurique, et la purifier par la méthode qui vient d'être indiquée. En Silésie, on obtient d'une manière analogue le cadmium pendant l'exploitation du zinc, et on le verse dans le commerce.

Le cadmium a la couleur de l'étain ; il est brillant, et susceptible d'un beau poli. Sa cassure est fibreuse ; il cristallise facilement en octaèdres réguliers, et, en se solidifiant, sa surface se couvre d'arborisations en feuilles de fougère. Il est mou, facile à ployer, à limer et à couper, et tache, comme le plomb, les corps qui le touchent ; il est plus dur et a plus de ténacité que l'étain. Lorsqu'on le ploie, il fait entendre un cri comme l'étain. Il est très-ductile, et l'on parvient aisément à le tirer en fils et à le réduire, par le marteau, en feuilles très-minces, sans qu'il se fendille sur les bords ; cependant l'action prolongée du marteau y produit de petites fissures. *Herapath* indique comme un signe de la pureté du cadmium, de pouvoir être coupé avec des tenailles incisives, sans que la partie moyenne se brise ; si elle se rompt, le métal contient du zinc. Son poids spécifique, à l'état fondu, est de 8,604 à + 16,5 degrés, et de 8,6944 quand il a été martelé. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,05669 ; d'après *Dulong* et *Petit*, = 0,0576.

Il est très-fusible, et se liquéfie bien au-dessous du rouge. A une température qui paraît dépasser de peu le point d'ébullition du mercure, il bout et distille sous forme de gouttes. Les vapeurs de cadmium n'ont point d'odeur particulière.

De même que l'étain, il n'éprouve aucune altération à l'air, et ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'il se couvre d'une pellicule grisâtre, d'un aspect demi-métallique. Si on le chauffe à l'air libre, il s'enflamme facilement, et brûle en répandant une fumée

jaune brunâtre, et déposant un enduit jaune sur les corps environnants. Cette fumée n'a point d'odeur particulière.

Le cadmium est du nombre des métaux qui se dissolvent dans les acides, avec dégagement de gaz hydrogène; cependant cela n'arrive qu'avec les acides puissants, et à l'aide de la chaleur. Les dissolutions sont incolores. D'après *Herapath*, le chromate potassique ne les trouble pas; et quand ce sel y fait naître un précipité, c'est une preuve qu'elles contiennent du zinc ou du plomb.

L'atome du cadmium, = Cd, pèse 696,767.

Oxydes de cadmium. On ne connaît de ce métal que deux degrés d'oxydation, dont le plus élevé fut découvert par *Stromeyer*. L'oxyde inférieur ne fut découvert qu'en 1836, par *Marchand*.

1. Le *sousoxyde de cadmium* s'obtient lorsqu'on chauffe l'oxalate cadmique dans une cornue, entre + 320° et + 350°. La décomposition s'effectue exactement d'une manière analogue à celle qui a été mentionnée à l'occasion du sousoxyde de plomb. Le sousoxyde de cadmium qui reste dans la cornue est vert, et ressemble, en couleur, à l'oxyde chromique. Chauffé en un point, il s'enflamme et brûle comme de l'amadou; mais la partie qui n'est pas en contact avec l'air se décompose, par la chaleur qui se développe, en un mélange compacte d'oxyde cadmique et de petits globules métalliques; ce mélange ne brûle plus. Les acides étendus le décomposent immédiatement en oxyde qui se dissout, et en métal qui se dissout ensuite lentement, avec dégagement de gaz hydrogène.

D'après *Marchand*, le sousoxyde de cadmium se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cadmium.....	93,304	2
Oxygène.....	6,696	1

Poids atomique, = 1493,534; formule, = CdO ou Cd. On ignore s'il possède les propriétés d'une base salifiable.

2. *Oxyde cadmique.* On l'obtient par la combustion du métal, ou bien en précipitant une dissolution d'oxyde cadmique par un carbonate alcalin, lavant et calcinant le précipité. La couleur de l'oxyde cadmique varie suivant son état d'agrégation; elle est d'un jaune rougeâtre foncé, d'un brun clair, d'un brun foncé, ou même noire. Son poids spécifique est de 8,183, d'après *Herapath*. Il n'est point fusible, et ne se volatilise pas à une très-haute tem-

pérature : mais quand on le mêle avec du charbon en poudre, il paraît se volatiliser, même à l'aide d'une chaleur modérée, à cause de la facilité avec laquelle il se réduit, et parce que le métal volatilisé s'enflamme et reproduit de l'oxyde, en brûlant à l'air libre. Quand on soumet le cadmium, dans un matras de verre à long col, à une légère ébullition longtemps prolongée, on obtient, d'après *Herapath*, de l'oxyde cadmique cristallisé en aiguilles purpurines, opaques, et groupées en forme de rayons. L'oxyde cadmique est insoluble dans l'eau; mais il forme avec celle-ci un hydrate que l'on obtient en dissolvant l'oxyde dans un acide, et traitant la solution par un alcali caustique. L'*hydrate cadmique* est blanc, perd son eau par l'action de la chaleur, et absorbe de l'acide carbonique quand on le conserve dans des vaisseaux ouverts. Les alcalis caustiques fixes ne le dissolvent pas; mais il est soluble dans l'ammoniaque caustique. L'oxyde cadmique anhydre, sur lequel on verse de l'ammoniaque, devient d'abord blanc, et se dissout ensuite. Si l'on chasse l'ammoniaque par l'évaporation, l'oxyde se dépose à l'état d'hydrate mucilagineux. Le carbonate ammonique ne le dissout pas: aussi se sert-on de ce sel pour débarrasser facilement l'oxyde cadmique de l'oxyde zincique qu'il peut contenir, et qui est par là dissous.

L'oxyde cadmique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cadmium.	87,45	1
Oxygène.	12,55	1

Poids atomique, = 796,767; formule, = $\dot{\text{C}}\text{dO}$ ou $\dot{\text{C}}\text{d}$.

Sulfure cadmique. Il se rencontre, comme minéral, près de Bishopton (Renfrewshire, en Écosse), et a reçu le nom de *greennockite*. Il est cristallisé en prismes jaune clair, hexagonaux, courts, terminés en pyramides. Son poids spécifique est 4,8. On l'obtient artificiellement de diverses manières. En précipitant les dissolutions de cadmium par le gaz sulfide hydrique, on l'obtient sous forme d'un précipité de belle couleur jaune ou rouge de feu, qui ressemble un peu à l'orpiment; il s'en distingue toutefois en ce qu'il ne se rassemble point en flocons, et par la facilité avec laquelle il tombe au fond de la liqueur. Par la voie sèche, on obtient cette combinaison moins facilement en faisant fondre du cadmium avec du soufre, qu'en calcinant un mélange d'oxyde cadmique et de soufre. Le sulfure cadmique est fixe. Il n'entre en fu-

sion qu'au rouge blanc naissant, et il cristallise, pendant le refroidissement, en lames micacées, demi-transparentes, d'une belle couleur citrine. Tant qu'il est chaud, sa couleur paraît d'un rouge cramoisi foncé; mais elle passe au jaune par le refroidissement. A froid, il est dissous par l'acide chlorhydrique concentré, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, sans dépôt de soufre; mais l'acide chlorhydrique étendu le dissout difficilement, même à l'aide de la chaleur. Réduit en poudre fine, il donne une couleur rouge de feu d'une beauté remarquable, qui peut devenir d'un grand prix pour la peinture tant à l'huile qu'à l'aquarelle, et qui donne de très-belles nuances de vert quand on la mêle avec des couleurs bleues.

Le sulfure cadmique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cadmium.....	77,60	1
Soufre.....	22,40	1

Poids atomique, = 897,932; formule, = CdS ou $\dot{\text{C}}\text{d}$.

Phosphure de cadmium. Le phosphore se combine facilement avec le cadmium; le phosphure qui en résulte est gris, doué d'un faible éclat métallique, cassant, et très-peu fusible. Chauffé en vases ouverts, il brûle avec une flamme phosphorique très-vive, et se transforme en phosphate cadmique. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement de gaz phosphure d'hydrogène.

Alliages de cadmium. Le cadmium s'unit aisément à d'autres métaux, et forme avec eux des alliages cassants. Quand on expose ces alliages à une très-haute température, le cadmium se volatilise. Ils ont été peu étudiés.

Le cadmium forme, avec le *platine*, une combinaison très-peu fusible, d'un blanc argentin, et cassante. Cent parties de platine retiennent, à la chaleur rouge, 117,3 p. de cadmium. Cet alliage se compose de 1 atome de platine et 2 atomes de cadmium, PtCd².

Le cadmium donne, avec le *cuivre*, un alliage blanc, tirant un peu sur le jaune, et cassant. Quelques centièmes de cadmium suffisent pour rendre le cuivre cassant. Cent parties de cuivre retiennent, à la chaleur rouge, 82,2 p. de cadmium, ce qui correspond sensiblement au rapport de 1 atome de cadmium et 2 atomes de cuivre, CdCu². Si l'on chauffe l'alliage jusqu'au point de fusion du cuivre, le cadmium distille en totalité.

Le cadmium s'unit aisément au *mercure*, et forme avec lui un amalgame d'une belle couleur blanche argentine, qui cristallise

en octaèdres. Les cristaux tombent au fond du mercure, et ont, par conséquent, un poids spécifique plus grand que celui de ce dernier; ils se liquéfient déjà à $+75$ degrés. L'amalgame saturé de cadmium est formé de 21,74 parties de cadmium et de 78,26 de mercure, ce qui correspond à 1 atome de cadmium et 2 atomes de mercure, $=\text{CdHg}^2$.

Le cadmium n'est découvert que depuis peu de temps, et ne se rencontre que parcimonieusement; il n'a donc guère reçu d'application. Sa malléabilité pourrait le rendre utile dans plusieurs usages ordinaires de la vie. On a commencé à se servir en médecine du sulfate cadmique, comme remède contre les maux d'yeux; mais il n'est pas bien décidé si l'on doit le préférer aux sels zinciques, par lesquels on le remplace souvent dans les circonstances où l'on prescrit des dissolutions de cadmium.

14. Zinc (*zincum*).

Le zinc était déjà connu des anciens, surtout la mine de zinc qu'on appelle calamine, et dont on s'est servi de très-bonne heure pour préparer du laiton, en l'unissant au cuivre. Les Grecs donnaient à ce minerai le nom de *cadmia*, en mémoire de *Cadmus*, qui leur avait enseigné le premier à s'en servir. La dénomination de zinc a été introduite par *Paracelse*, au commencement du seizième siècle. Le zinc paraît avoir été reconnu comme métal particulier à l'époque où il fut apporté de la Chine; car ce n'est que vers le milieu du siècle précédent qu'on a découvert les moyens de le tirer des minerais qui existent en Europe. Autrefois ce métal était connu dans le commerce sous le nom de *spiauter*. Déjà, en 1742, *de Svab* fit, en Suède, des essais pour l'extraire de la blende grillée, par la distillation avec du charbon en poudre; mais le produit ne couvrit pas les frais de l'entreprise.

Le zinc n'a pas encore été trouvé à l'état natif; la nature nous l'offre, soit combiné avec le soufre dans le minerai connu sous le nom de *blende*, soit uni à la silice ou à l'acide carbonique, constituant la *calamine*, soit enfin à l'état de sulfate zincique.

Pour obtenir le zinc à l'état métallique, on est obligé d'employer un autre appareil de réduction que ceux dont j'ai parlé jusqu'à présent; car le métal se volatilise à une forte chaleur rouge. Autrefois on grillait la calamine, on la mêlait avec du charbon en

poudre, on introduisait le mélange dans de grands creusets coniques, dont le fond était muni d'un tuyau en fer qui passait à travers une ouverture pratiquée dans la grille du fourneau, et s'ouvrait au-dessus d'un récipient contenant de l'eau. L'ouverture supérieure du creuset était fermée avec de l'argile, et l'on élevait la température jusqu'au point nécessaire pour opérer la réduction du zinc, dont les vapeurs, forcées de descendre par le tuyau de fer, allaient se refroidir et se condenser dans le récipient. On avait soin de ne pas chauffer assez pour fondre le minerai, précaution sans laquelle ce dernier aurait coulé par le tuyau. Aujourd'hui, après avoir grillé la calamine, on la mêle avec du charbon en poudre, et on chauffe le mélange dans des cylindres de fer, qui sont placés horizontalement; lorsque le zinc commence à se réduire, on adapte à l'ouverture des cylindres un petit récipient rond de même métal, absolument comme pour extraire le soufre de la pyrite, par la distillation. Le métal ainsi obtenu est fondu et coulé dans des moules.

Dans cet état, le zinc n'est pas encore pur; il contient souvent du fer, du plomb, de l'arsenic, du cuivre et du carbone: pour le débarrasser de ces corps étrangers, il faut le distiller une seconde fois. Cette opération s'exécute dans un creuset dont le fond est muni d'un tube en pâte de creuset, qu'on a luté à l'ouverture du creuset, de manière à ce que la jointure résiste à l'action du feu: ce tube monte dans l'intérieur du creuset, un peu au-dessus de la moitié de sa hauteur, descend à travers la grille, et va s'ouvrir sur un vase plein d'eau. On introduit le zinc dans le creuset, de manière qu'après être fondu il s'élève jusqu'à la moitié du tube, et on lute hermétiquement l'ouverture supérieure du creuset. On chauffe ce dernier jusqu'à ce qu'il soit rouge; le métal entre alors en ébullition, et ses vapeurs sont chassées de haut en bas par le tube, qui, d'après la disposition de l'appareil, conserve toujours assez de chaleur pour que le métal ne puisse point s'y condenser et l'obstruer, inconvénient qu'on ne pourrait pas éviter en faisant usage d'une cornue ordinaire. Il arrive quelquefois qu'on est obligé de distiller le zinc une troisième fois, pour l'obtenir parfaitement pur. Lorsqu'on opère la distillation dans une cornue, il faut enlever continuellement, à l'aide d'une baguette de fer recourbée, le zinc qui se solidifie dans le col, et qui finirait par l'obstruer. Du reste, il n'est pas certain que le zinc, même dis-

tillé une seconde fois, soit pur; et la seule manière de l'obtenir entièrement dépouillé de corps étrangers consiste à purifier exactement l'oxyde zincique, et à réduire celui-ci dans un vaisseau distillatoire en porcelaine. Ce procédé s'exécute le mieux en petit, de la manière suivante : On mêle l'oxyde zincique, préalablement purifié, avec du sucre en poudre, et on carbonise le mélange à une douce chaleur; puis on introduit la masse charbonneuse par fragments dans un tube de porcelaine qu'on met sur un fourneau convenable, dans une position inclinée, et on le chauffe au rouge blanc, pendant qu'on y fait passer un courant de gaz hydrogène, destiné moins à la réduction qu'au dégagement plus facile des vapeurs de zinc. Le métal fondu, qui s'écoule de la partie inférieure ouverte du tube, tombe dans de l'eau; si l'on a besoin de nettoyer de temps en temps le tube, il ne faut employer à cet effet aucun objet de métal; il vaut mieux se servir de la queue d'une pipe d'argile.

Le zinc du commerce contient toujours du plomb, dont il ne peut être purifié entièrement par la distillation : le plomb, bien qu'il soit moins volatil que le zinc, est entraîné par la vapeur de zinc, d'après la loi de la distillation d'un mélange de corps inégalement volatils. On diminue la quantité de plomb par une nouvelle distillation; et en répétant cette opération il n'en reste plus qu'une trace, qui ne saurait être séparée par des distillations répétées. Le zinc renferme, en outre, du fer, provenant des vases dans lesquels il a été préparé en grand. Le zinc se souille encore de ce métal lorsqu'on se sert d'une tige de fer pour désobstruer de temps à autre le col de la cornue dans laquelle s'effectue la distillation. On comprend que ces mélanges étrangers varient de proportions. Une lame de zinc, analysée par *Jacquelain*, contenait, en centièmes, 99,170 de zinc, 0,685 de plomb, 0,142 de fer, et 0,03 de charbon. Le zinc du commerce renferme rarement de l'arsenic, qu'on reconnaît facilement en dissolvant le métal dans l'acide sulfurique étendu, et soumettant le gaz qui se dégage à l'épreuve de *Marsh* (voyez page 249). Si le zinc contient réellement de l'arsenic, il importe d'éliminer celui-ci, car le zinc employé dans les laboratoires sert en grande partie à la préparation du gaz hydrogène pur. Pour le purifier, on verse le zinc fondu, en un petit filet, dans l'eau; plus il y tombe profondément, mieux cela vaut; le zinc se solidifie ainsi en masses minces, irrégulières,

qu'on dessèche et qu'on broie en poudre grossière dans un mortier de fonte. Cette poudre est introduite dans un creuset dont le fond a été couvert d'un peu de nitre ; elle y est placée par couches alternant avec du nitre grossièrement pilé, de manière qu'il y ait 4 parties de zinc pour 1 partie de nitre ; enfin, on jette une petite quantité de ce dernier à la surface. Le creuset est chauffé entre des charbons incandescents ; le nitre fond d'abord, et recouvre le zinc d'une couche de sel fondu ; à une certaine température, il se produit une vive déflagration, pendant laquelle tout l'arsenic et une partie du zinc s'oxydent aux dépens de l'acide nitrique. On retire ensuite le creuset du feu, et on verse le zinc fondu. Celui-ci est alors suffisamment purifié pour servir à la préparation du gaz hydrogène pur.

Le zinc a une couleur blanche éclatante qui tire sur le bleu. Par un refroidissement lent, il cristallise en groupes de prismes à quatre pans, ou de prismes plats à six pans. Il est très-peu flexible ; en se brisant, il présente une cassure cristalline. A la température ordinaire de l'air, le zinc pur peut être réduit, par le marteau, en feuilles minces, sans qu'il se fendille sur les bords, et il éprouve ainsi une augmentation de densité qui va jusqu'à un vingtième. Le zinc qu'on trouve ordinairement dans le commerce n'est pas si malléable, et se casse aisément à la température ordinaire de l'air ; mais, à la température de l'eau bouillante et à quelques degrés au-dessus, jusqu'à + 150 degrés, il peut être forgé, lamié en feuilles minces, tiré en fils très-déliés, etc. ; l'extensibilité qu'il acquiert par l'élévation de la température permet de l'appliquer à des usages économiques très-importants. A + 205 degrés, il redevient cassant, et on peut le pulvériser dans un mortier de fer chauffé jusqu'à ce point. Le point de fusion du zinc étant plus élevé que le point d'ébullition du mercure, il n'a pas encore été déterminé avec certitude, et on l'a évalué à différents degrés. *Daniell* indique, pour ce point, + 412 degrés. D'après le même physicien, le zinc prend feu à + 505 degrés. Alors il brûle avec une flamme éblouissante, en répandant une épaisse fumée blanche, qui est de l'oxyde zincique. Au rouge blanc, il bout et distille. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,09555 ; d'après *Dulong et Petit*, = 0,0927. Le poids spécifique du zinc fondu est de 6,862 ; celui du zinc forgé s'élève, dit-on, jusqu'à 7,215. Le zinc a une mollesse particulière ; car il reste adhérent aux limes

et au tranchant du oiseau avec lequel on le travaille, ce qui n'arrive point avec le plomb, quoique celui-ci soit beaucoup plus mou. Le cuivre possède aussi cette propriété, mais à un bien plus faible degré; le laiton, au contraire, qui est composé de cuivre et de zinc, n'en jouit pas. Si le zinc ordinaire est beaucoup plus cassant que le zinc distillé, cela paraît tenir à ce que les substances étrangères contenues dans le premier se trouvent interposées entre les cristaux de zinc pur, et en diminuent la cohésion; car quand on décompose, sous l'eau, du chlorure argentique, préalablement fondu, par du zinc coulé et cristallin, il n'y a que le zinc pur qui se dissolvent, et, à mesure que la dissolution s'opère, on voit se précipiter de petits cristaux noirs, qui sont des alliages de zinc avec d'autres métaux.

A une haute température, l'affinité du zinc pour l'oxygène est assez forte, et surpasse celle de la plupart des autres métaux; aussi en opère-t-il la réduction. A la température ordinaire de l'air, il ne décompose pas l'eau quand l'air est exclu; mais si l'on humecte de la limaille de zinc avec de l'eau, et qu'on l'abandonne à elle-même, la masse prend, au bout de quelque temps, une couleur foncée, et augmente de volume; du gaz hydrogène se dégage avec une effervescence visible, et le métal finit par se convertir en un oxyde gris clair. A l'air humide, mais exempt d'acide carbonique, il conserve parfaitement son état métallique, tant qu'il n'est pas humecté d'eau; mais dès que l'air contient de l'acide carbonique, le zinc ne tarde pas à se tapisser d'une pellicule blanche, qui est une combinaison d'hydrate et de carbonate zinciques. A la chaleur rouge, le zinc décompose la vapeur d'eau. Il se dissout, dans la plupart des acides, avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide sulfurique étendu dissout le zinc bien plus rapidement dans un vase de métal que dans un vase de verre; cette différence repose évidemment sur le courant électrique qui s'établit entre le zinc et le métal plus électro-négatif du vase. Le zinc qui renferme un peu de fer et de plomb se dissout bien plus vite que le zinc pur dans un vaisseau de verre, ce qui tient tout à fait au même phénomène: le plomb non dissous qui reste devient électro-négatif par rapport au zinc. Le zinc parfaitement pur se dissout quelquefois si difficilement dans les vaisseaux de verre, qu'on est tenté de le prendre pour un tout autre métal. Cette manière d'être paraît démontrer un état particulier qui se détruit lorsqu'on refond.

le métal dans un creuset, qu'on le coule et qu'on le lamine encore chaud. Le zinc impur devient, d'après *Runge*, également peu soluble, lorsqu'on le coule en cylindres, qu'on trempe ceux-ci jusqu'au tiers de leur longueur dans du plomb fondu, et qu'on les retire entourés d'une couche de plomb. Cet état de peu de solubilité ressemble beaucoup à celui qu'acquièrent le bismuth et l'étain plongés dans de l'acide nitrique, lorsqu'on les touche avec un fragment de platine.

L'hydrate potassique ou sodique dissout le zinc à chaud, avec dégagement de gaz hydrogène; même étant bouilli avec une solution de sel ammoniac, le zinc se dissout avec un dégagement simultané de gaz hydrogène et de gaz ammoniac. *Boettger* a fait connaître ici un fait intéressant: lorsqu'on plonge un morceau de cuivre poli dans la dissolution ainsi produite, au fond de laquelle se trouve du zinc non dissous, on voit le cuivre se couvrir d'une pellicule de zinc métallique, réduit par le courant électrique qui s'établit entre le zinc, comme électromoteur positif, et le cuivre, comme électromoteur négatif.

Le zinc précipite de leurs dissolutions presque tous les métaux malléables, sans même excepter le fer et le nickel. Mais pour la précipitation des deux derniers métaux, les dissolutions doivent être neutres et concentrées, et être chauffées avec le zinc dans un vase clos. Parmi les métaux non malléables, l'antimoine, le tellure, l'arsenic et le bismuth sont réduits et précipités par le zinc. Plusieurs métaux, qui ne sont pas réduits par le zinc, sont précipités à l'état d'oxydes pendant que le zinc s'oxyde aux dépens de l'eau et de l'air; et l'oxyde zincique, comme base plus puissante, précipite l'oxyde précédemment dissous.

Le poids atomique du zinc avait été longtemps admis $= 403,226$, d'après une expérience que j'avais faite. Mais, en raison de la difficulté qu'il y avait, à l'époque où cette expérience fut faite, à se procurer du zinc absolument pur et surtout exempt de fer, le poids atomique fut déterminé au-dessous du nombre qui a été trouvé par la suite. D'après les expériences de *Jacquelin*, ce poids atomique est $= 414,0$, et, d'après celles d'*Axel Erdmann*, $= 406,591$. J'adopterai ici de préférence ce dernier nombre, comme moyenne de 4 expériences variant entre $406,249$ et $406,947$, et entreprises après de longues recherches sur la manière d'obtenir du zinc parfaitement pur, et de le convertir sans aucune

perte en oxyde de zinc pour la pesée. Symbole du zinc, = Zn.

Oxydes de zinc. Le zinc a trois degrés connus d'oxydation.

1^o *Sousoxyde de zinc.* Ce sousoxyde se forme à la surface du zinc qui est resté exposé pendant longtemps au contact de l'air; il se produit aussi quand on tient longtemps du zinc à une température élevée, mais qui n'excède pas celle qui est nécessaire pour le fondre, ou bien quand on le laisse longtemps dans l'eau. Ce sousoxyde est d'un gris noirâtre, tant qu'il est humide; mais, par la dessiccation, il devient d'un gris clair. Ordinairement il forme une croûte mince qui n'augmente pas, n'éprouve aucune altération à l'air, jouit d'une grande dureté, et résiste mieux que le métal lui-même à l'action mécanique et chimique des autres corps. Un morceau de zinc suffisamment sousoxydé à sa surface se dissout avec une lenteur extrême dans les acides, et seulement à la chaleur de l'ébullition. C'est ce sousoxyde qui, lorsqu'on fait usage de la pile électrique, rend si difficile le nettoyage des plaques dont on s'est servi. D'après *Dulong*, on l'obtient aussi quand on calcine de l'oxalate zincique dans des vases distillatoires; il se dégage un mélange de gaz acide et de gaz oxyde carboniques, et le sousoxyde reste dans la cornue. On a prétendu que cet oxyde n'existait pas, en s'appuyant sur ce que, dans la plupart des cas, l'action des acides le convertit en oxyde zincique, qui se dissout aussitôt, et en zinc métallique, qui est dissous avec dégagement de gaz hydrogène. Mais cette propriété de se transformer, par l'action des acides, en oxyde et en métal, est précisément ce qui caractérise les sousoxydes.

2^o *Oxyde zincique.* On l'obtient soit en brûlant le métal à l'air libre, soit en dissolvant le zinc dans des acides mêlés avec de l'eau: celle-ci se décompose, il se dégage du gaz hydrogène, et l'oxyde peut être précipité de la dissolution par un alcali. Pour exécuter le premier de ces procédés, on dispose un grand creuset, de manière à ce qu'il soit légèrement incliné; on le chauffe jusqu'au rouge blanc, puis on y jette peu à peu de petits morceaux de zinc, qui s'enflamment et se convertissent en oxyde zincique. Une partie de ce dernier s'échappe sous forme de vapeurs; mais il en reste beaucoup à l'état de flocons laineux, d'un blanc jaunâtre, que l'on détache de temps à autre de la surface du métal, pour donner un libre accès à l'oxygène. Quand il s'est rassemblé une certaine quantité d'oxyde, on l'enlève avec une cuiller en fer, avant d'in-

roduire de nouveau zinc dans le creuset. Si on le porte sur-le-champ dans un endroit obscur, il répand une lueur bleuâtre pendant une demi-heure ou un peu plus. L'oxyde zincique ainsi obtenu contient quelquefois de petits morceaux de zinc métallique, dont on est obligé de le purifier par la lévigation.

Le meilleur procédé de préparer l'oxyde zincique pur par voie humide consiste dans l'emploi du sulfate zincique, obtenu par la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique étendu. (Le sulfate qui se rencontre dans le commerce sous le nom de *vitriol de zinc* est impropre à cet usage, parce qu'il renferme souvent du sulfate manganeux et du sulfate magnésique.) 100 parties de sulfate zincique cristallisé sont exactement mêlées avec 4 parties de nitre, et le mélange est chauffé dans un creuset, d'abord jusqu'à l'expulsion de l'eau, ensuite jusqu'à l'incandescence. Le sulfate ferreux contenu dans le sel est par là décomposé, de telle façon que, pendant la dissolution de la masse saline dans l'eau, l'oxyde ferrique et une partie d'oxyde zincique restent non dissous. On filtre la solution, et on en examine un échantillon par le cyanure ferrosopotassique tant jaune que rouge, pour s'assurer s'il bleuit, ce qui indiquerait la présence d'un résidu de fer. Cependant on n'a à craindre aucun mélange impur, si l'opération a été bien conduite. On mêle ensuite la liqueur avec 1 pour cent de son poids de sel ammoniac, on la chauffe jusqu'à environ $+ 60^{\circ}$, et on la précipite par une solution chaude de carbonate sodique, qu'on ajoute en agitant continuellement, jusqu'à ce que la liqueur commence à sentir faiblement l'ammoniaque, ou qu'elle fume lorsqu'on tient au-dessus de sa surface une baguette de verre humectée d'acide chlorhydrique; c'est là un indice que le sel de zinc est décomposé, et qu'un peu d'ammoniaque du sel ammoniac ajouté est devenue libre: ce sel a été précisément ajouté pour indiquer la fin de la précipitation opérée sans l'emploi d'un excès de carbonate sodique. Le précipité, qui est du souscarbonate zincique, est lavé jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus troublé par le chlorure barytique; puis on le dessèche et on le calcine. On peut aussi obtenir le précipité sans l'addition du sel ammoniac; mais alors il renferme un peu de carbonate sodique en combinaison chimique, que l'eau de lavage n'enlève pas. Cette combinaison est détruite par la calcination, et on peut facilement enlever par le lavage le carbonate sodique. Il faut toujours s'assurer si l'oxyde zincique ainsi obtenu ne renferme pas

un reste d'acide sulfurique, car il pourrait facilement se précipiter avec le carbonate zincique un sulfate basique. Dans ce but, on dissout une portion d'oxyde zincique dans l'acide chlorhydrique, et on traite la liqueur par une solution de chlorure barytique: la liqueur est troublée s'il y a de l'acide sulfurique. Dans ce cas, on mêle l'oxyde exactement avec un cinquième de son poids de carbonate sodique, on calcine le mélange, et on l'épuise par l'eau bouillante. L'oxyde est alors pur d'acide sulfurique. Une autre manière de reconnaître la pureté de l'oxyde consiste à le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, et à traiter la liqueur par l'ammoniaque caustique; le précipité qui se forme est parfaitement redissous en un liquide clair, par l'addition d'une plus grande quantité d'ammoniaque. Ceci prouve que l'oxyde zincique ne contient pas d'autres oxydes métalliques.

L'oxyde zincique pur est blanc, et devient jaune quand on le chauffe; mais il reprend sa couleur primitive par le refroidissement, à moins qu'il ne contienne du fer, car alors il conserve sa teinte jaunâtre. Cependant la couleur jaunâtre n'indique pas toujours que l'oxyde zincique soit impur. Elle appartient aussi à l'oxyde pur, du moment où, par suite du mode de préparation, il se trouve dans un état en quelque sorte fritté; dans ce cas, il est toujours jaune, mais ordinairement jaune pâle sans mélange. L'oxyde zincique cristallisé est toujours jaune. Il se produit quelquefois dans les travaux en grand, lorsqu'il passe beaucoup de zinc dans la cheminée. Il forme alors souvent des prismes courts à six pans et avec une seule face terminale; ces cristaux sont jaunes, translucides ou opaques. D'après *Haldat*, en calcinant du zinc au rouge dans une atmosphère de vapeur aqueuse, on obtient de l'oxyde zincique en partie sous la forme de masses irrégulières, compactes et jaunes, en partie sous celle de cristaux rhomboédriques, translucides, et d'un jaune de miel. *Becquerel* a obtenu l'oxyde zincique cristallisé en aiguilles à six pans, en traitant cet oxyde par l'hydrate potassique, de la manière que j'ai décrite à propos de l'oxyde cuivrique. L'oxyde zincique résultant de la combustion du zinc à l'air libre est d'un blanc de neige, floconneux, léger, et facile à diviser entre les doigts. Quand du zinc en combustion s'éteint subitement, on trouve quelquefois une masse fine, légère et lanugineuse, qui a conservé la forme que présentait la flamme au moment où elle s'est éteinte. Autrefois on l'appelait

lana philosophica, à cause de son apparence laineuse ; on lui donnait aussi le nom de *nihilum album*. Dans les pharmacies, on rencontre de l'oxyde zincique impur, qui provient de la combustion du zinc dans les manufactures de laiton, et se dépose sur les parois des fourneaux, où il s'agglomère et se réunit en morceaux compactes. Il porte les noms de *tutie* et de *pompholix*.

L'oxyde zincique se dissout dans les alcalis caustiques : quand on évapore la dissolution, on obtient une masse saline, blanche et brillante, qui attire l'humidité de l'air. Il est dissous aussi par l'ammoniaque caustique, ainsi que par le carbonate ammonique, et il se précipite de cette dernière dissolution quand on l'évapore. Le zinc métallique ne se dissout que lentement, avec dégagement de gaz hydrogène, quand on le fait digérer avec un alcali caustique, surtout avec de l'ammoniaque. Une dissolution saturée d'oxyde zincique, dans l'ammoniaque concentrée, est précipitée en partie quand on y verse de l'eau. L'oxyde est également précipité par les dissolutions aqueuses des terres alcalines, qui partagent l'oxyde zincique avec l'ammoniaque. Il a une telle affinité pour l'alumine, que si l'on mêle une dissolution d'oxyde zincique dans l'ammoniaque avec une dissolution d'alumine dans la potasse caustique, il se précipite une combinaison de la terre avec l'oxyde zincique ; cette combinaison est soluble dans un excès de l'un ou de l'autre alcali. On trouve dans le règne minéral une combinaison de ces deux oxydes, cristallisée en octaèdres réguliers ; elle a été appelée *gahnite*, du nom de *Gahn*, qui l'a découverte. Une haute température ne l'altère point. Elle est plus dure que la plupart des autres minéraux. L'alumine y contient trois fois autant d'oxygène que l'oxyde zincique. Par conséquent, cette combinaison résulte d'un atome d'oxyde zincique et d'un atome d'alumine, = $\text{Zn}\ddot{\text{A}}\text{l}$. Si l'on précipite, par la potasse caustique, une dissolution de chlorure zincique, on obtient un précipité blanc gélatineux, demi-transparent, qui est de l'*hydrate zincique*. Il s'amasse par le lavage, attire facilement l'acide carbonique au contact de l'air, et se durcit en une masse compacte par la dessiccation ; par une forte chaleur, il abandonne son eau. D'après *Schindler*, on obtient l'hydrate zincique sous forme de cristaux, en fixant du zinc sur un morceau de fer, et laissant le tout pendant quelque temps dans de l'ammoniaque caustique. L'ammoniaque dissout l'oxyde zincique avec dégagement de gaz hydrogène, et, après

quelque temps, on trouve non-seulement le zinc, mais encore la paroi intérieure du verre, revêtus d'une croûte de petits cristaux transparents, qui, selon *Schindler*, sont exempts d'ammoniaque, et contiennent 1 atome d'oxyde zincique et 1 atome d'eau.

L'oxyde zincique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Zinc.	80,26	1
Oxygène.....	19,74	1

Poids atomique, = 506,591 ; formule, = ZnO ou $\dot{\text{Zn}}$. L'hydrate renferme 18,05 pour cent d'eau, = HZn.

3° *Suroxyde de zinc*. D'après *Thenard*, il s'obtient en prenant de l'hydrate zincique à l'état gélatineux, versant dessus une dissolution aqueuse de suroxyde hydrique, qui contient sept à huit fois son volume d'oxygène, et agitant bien le mélange. La dissolution de suroxyde doit être mise en excès. Du reste, il faut observer, dans ce cas, les mêmes précautions que celles dont j'ai parlé à l'occasion du suroxyde de cuivre. Le suroxyde de zinc est blanc; mais, pour peu qu'il contienne du fer, il a une teinte jaunâtre. Il est insoluble dans l'eau, sans saveur, sans odeur, et se décompose spontanément quand on le conserve à l'état humide, ou qu'on le chauffe. Les acides le décomposent, dissolvent l'oxyde zincique, et reproduisent du suroxyde hydrique. Sa composition quantitative n'a pas été déterminée d'une manière sûre.

Sulfure zincique. L'existence de ce composé a été mise en doute pendant longtemps, et plusieurs chimistes l'ont totalement niée. Ils fondaient leur opinion, d'une part, sur ce que la combinaison n'a lieu, par la voie sèche, qu'à une température si élevée, que le soufre distille sans avoir agi sur le zinc; et, d'une autre part, sur ce que le sulfure de zinc est tout à fait dépourvu des caractères qui appartiennent ordinairement aux sulfures métalliques. Cependant il a été démontré, par des expériences ultérieures, que les deux corps peuvent se combiner, mais avec un dégagement de chaleur tellement fort, que la masse fait explosion. Un mélange de tournures de zinc et de cinabre, que j'avais exposé dans une cornue à l'action d'une température élevée et brusque, détona comme l'aurait fait un corps combustible, mêlé avec du nitre; en même temps, le mercure fut réduit et distilla. A une chaleur moins forte, la majeure partie du cinabre se sublime sans avoir subi d'altération. Quand on chauffe un mélange de limaille de

zinc et de persulfure de potassium, le zinc détone d'une manière presque aussi violente que s'il y avait explosion. On peut aussi préparer le sulfure de zinc, soit en chauffant un mélange d'oxyde zincique et de soufre, ou un mélange de sulfate zincique anhydre et de charbon, soit en chauffant doucement l'oxyde zincique dans le gaz sulfide hydrique.

Le sulfure de zinc artificiel est une poudre légère, volumineuse, d'un jaune de paille, qui se dissout avec une lenteur extrême dans l'acide chlorhydrique concentré, en dégageant du gaz sulfide hydrique. Suivant *Berthier*, il est soluble dans une dissolution aqueuse d'acide sulfureux; cette dissolution s'opère sans dégagement de gaz. Lorsqu'on l'expose dans des vaisseaux fermés, à une très-haute température, il entre en fusion.

Le sulfure de zinc se trouve dans la nature; il porte en minéralogie le nom de *blende*. Il constitue, après la calamine, le minerai de zinc le plus répandu. Le sulfure naturel est ordinairement cristallisé, et les formes qu'il affecte appartiennent au système régulier. Les cristaux, très-purs, sont d'un jaune de soufre et transparents; la couleur ordinaire des cristaux est le brun ou le noir. Leur poids spécifique est de 4. Dans les travaux métallurgiques, il se dépose quelquefois, contre les parois de la cheminée, du sulfure zincique artificiel en masses cristallines et feuilletées, qu'il est impossible de distinguer de la blende cristallisée. La blende ne s'oxyde que lentement par le grillage, et les acides autres que l'eau régale l'attaquent peu.

La difficulté qu'on éprouve à combiner le zinc avec le soufre a conduit à une méthode autrefois usitée, et qui n'est peut-être pas sans avantage pour purifier le zinc en grand, sans avoir recours à la distillation. A cet effet, on faisait fondre le métal dans un creuset, et, avec une spatule en bois on y introduisait un mélange de soufre et de graisse: par ce moyen on comptait sulfurer le plomb, l'arsenic et le cuivre, sans attaquer le zinc.

Par la voie humide, on obtient le sulfure de zinc en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers une dissolution saturée de zinc: une partie du métal se précipite; mais quand la liqueur est devenue acide jusqu'à un certain point, l'action s'arrête. Cependant l'acide acétique fait exception à cette règle, l'acétate zincique étant décomposé complètement. Le sulfure zincique s'obtient, en outre, par voie humide, en dissolvant

l'oxyde zincique dans un véhicule alcalin, et précipitant la solution par du gaz sulfide hydrique, ou en précipitant la solution d'un sel de zinc par un sulfhydrate alcalin. Le précipité est blanc; chauffé dans un vase distillatoire, il perd un peu d'eau et devient d'un jaune pâle. On ignore si cette eau s'y trouve chimiquement combinée. D'après *Schndler*, lorsqu'on conduit pendant longtemps un courant excessivement lent de gaz sulfide hydrique à travers la dissolution d'un sel zincique, il se forme une masse cristalline et feuilletée, qui contient un atome de sulfure de zinc et un atome d'eau. Le sulfure zincique se dissout difficilement, et seulement à l'aide de la chaleur, dans l'acide chlorhydrique concentré.

Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Zinc.....	66,9	1
Soufre.....	33,1	1

Poids atomique, = 607,756; formule, = ZnS ou $\overset{2}{Zn}$.

Le sulfure zincique est une sulfobase énergique. D'après *Berthier*, il s'unit, par la fusion, au carbonate potassique. Si l'on mêle ensemble six parties de blende en poudre, cinq et un tiers de carbonate calcique et une de charbon pulvérisé, et qu'on chauffe le mélange dans un appareil convenable, on obtient le zinc réduit.

On ignore si les précipités obtenus en précipitant les solutions de sels de zinc par les sulfures alcalins supérieurs, sont des sulfures correspondants à ces derniers, ou si ce ne sont que des mélanges de soufre et de sulfure zincique. Il est probable que ce sont des sulfures correspondants.

Kersten assure que, dans un certain procédé de fusion exécuté à Freiberg, il se forme une combinaison cristallisée en feuilles ou en aiguilles, d'une couleur jaune soufre, et composée d'un atome d'oxyde zincique et 4 atomes de sulfure zincique, = $\overset{2}{Zn} + 4\overset{2}{ZnS}$.

Phosphure de zinc. On le prépare par le procédé ordinaire. Il ressemble au plomb pour la couleur et l'éclat; il est un peu ductile, et répand l'odeur du phosphore quand on le lime. Lorsqu'on expose, dans une cornue, à une violente chaleur, un mélange de six parties d'oxyde zincique, six d'acide phosphorique et une de charbon en poudre, on obtient une masse sublimée d'un blanc argentin, et dont la cassure vitreuse est douée de l'éclat métallique. Comme ce sublimé s'obtient aussi quand on distille, dans

une cornue de verre lutée, un mélange de deux parties de zinc et d'une de phosphore, il est vraisemblable que c'est du phosphore zincique parfaitement saturé de phosphore. Par ce dernier procédé, il se forme en même temps un sublimé rouge, dont la nature n'a point été examinée. D'après *H. Rose*, on obtient du phosphore de zinc sous la forme d'une poudre noire insoluble dans l'acide chlorhydrique, en chauffant du chlorure de zinc dans un courant de gaz phosphore hydrique. La décomposition ne se fait que lentement, et avec formation de gaz acide chlorhydrique.

On ignore jusqu'à quel degré le zinc s'unit au *carbone*; mais le zinc qu'on trouve dans le commerce en contient presque toujours. Quand on chauffe du cyanure de zinc dans des vases distillatoires, on obtient un carbure plus chargé de carbone. C'est une poudre noire, qui prend feu quand on la jette sur des charbons ardents, brûle avec flamme, et laisse de l'oxyde zincique.

On prétend que le zinc peut se dissoudre dans le gaz hydrogène : mais il est probable que ce qu'on a pris pour du zinc était de l'arsenic; car même le zinc distillé peut contenir une petite quantité de ce dernier métal.

Le *boronitruure de zinc* s'obtient, d'après *Balmain*, lorsqu'on expose longtemps à la chaleur blanche 1 partie d'acide borique anhydre mêlé avec $2 \frac{1}{2}$ parties de cyanure de zinc dans un creuset tapissé à l'intérieur de poudre de charbon; on digère ensuite la masse avec de l'acide nitrique, on la lave et on la dessèche. C'est un corps blanc, pulvérulent, qui résiste avec une force insolite à l'action des réactifs. Il est insoluble dans l'eau régale et dans les dissolutions d'alcalis caustiques concentrées; il peut être calciné au rouge sans éprouver d'altération, dans le gaz hydrogène, dans le gaz chlore, dans les vapeurs de chlorure mercurique et de potassium. Il ne fond pas au chalumeau, mais il en colore la flamme en vert. Chauffé au bord de la flamme d'une lampe à alcool, il présente une lueur phosphorescente bleue; projeté sur du chlorate potassique fondu, il brûle avec un faible éclat bleu. Chauffé avec le chlorure de plomb et avec le chlorure d'argent, il se décompose : il donne naissance à du chlorure zincique et aux boronitruures de ces métaux. Fondu avec l'hydrate potassique, le boronitruure de zinc se décompose lentement, et avec dégagement d'ammoniaque.

Alliages du zinc. Le zinc s'unit aisément, par la fusion, au *potassium* et au *sodium*; la combinaison ressemble, quant à l'aspect

et aux propriétés chimiques, aux alliages que ces métaux forment avec l'antimoine et avec le bismuth.

Il est aussi difficile de combiner le zinc avec le *sélénium* qu'avec le soufre. Si l'on chauffe un mélange de sélénium et de zinc dans des appareils distillatoires, le sélénium s'étend sur la surface du zinc, qui en devient, en quelque sorte, amalgamé; mais si on prolonge l'action de la chaleur, le sélénium distille, et laisse le zinc couvert d'une couche jaune citrine : cette couche est du séléniure de zinc. Lorsqu'on fait passer des vapeurs de sélénium sur du zinc chauffé au rouge, la combinaison s'opère avec explosion, et la paroi interne du vase se couvre d'une poudre citrine. Si l'on traite à froid du séléniure de zinc pulvérulent par de l'acide nitrique étendu, le zinc se dissout, et le sélénium reste sous forme d'une poudre rouge, qui se dissout également quand on chauffe l'acide.

Le zinc et le *tellure* se combinent avec un vif dégagement de calorique; la combinaison est grise, douée de l'éclat métallique, poreuse, d'une cassure cristalline, difficile à fondre, et insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Les mêmes causes qui entravent la combinaison du zinc avec le soufre rendent difficile l'union du zinc et de l'*arsenic*. L'alliage est gris et cassant.

Il existe une combinaison semblable avec l'*antimoine*.

J'ai déjà parlé des alliages du zinc avec les métaux nobles, en faisant l'histoire de ces derniers.

Le zinc se combine aisément avec le *mercure*. Une partie de zinc et deux parties de mercure forment un amalgame qui cristallise quand on le fait refroidir avec lenteur. L'amalgame d'une partie de zinc, d'une partie d'étain, et de deux à trois parties de mercure, est employé pour frotter les coussins des machines électriques.

L'alliage de zinc et de *cuivre* constitue le *laiton*. On ne le prépare pas toujours en faisant fondre immédiatement un mélange des deux métaux, mais plus ordinairement en chauffant du cuivre sous un mélange de charbon et de calamine, opération pendant laquelle le zinc se réduit, passe à l'état de gaz, et est absorbé par le cuivre. Cependant aujourd'hui on fabrique la plus grande partie du laiton en fondant ensemble du zinc et du cuivre; mais il faut opérer avec beaucoup de circonspection, parce que les métaux

s'échauffent au moment de leur union, et sont lancés de tous côtés avec explosion, quand ils atteignent l'un et l'autre la température du cuivre fondant. Les fabricants d'instruments de musique prétendent que le laiton préparé par ce dernier procédé est moins dense et moins propre à la confection d'instruments qui exigent de la précision. Deux à trois parties de cuivre et une de zinc donnent le laiton ordinaire, qui est d'une couleur jaune clair. A la température ordinaire, cet alliage se rapproche du cuivre, sous le rapport de la ductilité; mais, à la chaleur rouge, il est cassant: il fond à une température moins élevée que le cuivre. Son poids spécifique est d'environ un dixième plus considérable que le calcul ne l'indique. Si on lave sa surface avec de l'ammoniaque caustique, elle devient quelquefois blanche, parce que le cuivre est oxydé et dissous par l'alcali avant le zinc, qui reste; si on le lave avec de l'acide chlorhydrique, c'est le zinc qui est dissous le premier, et le laiton devient rouge. Parties égales de zinc et de cuivre, ou une partie du premier et quatre parties du second, donnent un alliage d'un jaune plus foncé, qui ressemble à l'or, et qu'on appelle pour cela *similar*. Cet alliage est malléable, même à la chaleur rouge, et il le devient encore davantage en y faisant entrer un peu d'acier fondu. On connaît, sous les noms de *tombak*, *pinschbeck*, etc., plusieurs autres alliages de zinc et de cuivre. A cette occasion, je vais faire connaître une méthode employée en Angleterre pour transformer la surface du cuivre en laiton, de manière à produire une fausse dorure. On fait bouillir une partie de zinc et douze parties de mercure avec de l'acide chlorhydrique, du tartre brut et de l'eau; on introduit dans cette liqueur le cuivre, dont la surface a été préalablement bien décapée au moyen de l'acide nitrique. Dans ce cas, il n'est pas facile d'expliquer en vertu de quelle affinité le cuivre précipite le zinc, contrairement à la loi ordinaire; cependant elle paraît être la suite d'une action électrique, que la présence du mercure met en jeu dans la dissolution.

Suivant *Cooper*, un mélange de seize parties de cuivre, d'une de zinc et de sept de platine, donne un laiton qui ressemble tellement à l'or de seize karats ($\frac{633}{1000}$), qu'on peut l'employer avec avantage pour ornements. Il est très-malléable, et quand il ne contient point de fer, on peut le réduire en feuilles minces, et l'étirer en fils déliés; mais $\frac{1}{2000}$ de fer suffit pour lui enlever une grande partie

de sa malléabilité. Il ne change point à l'air, et l'eau-forte ordinaire ne l'attaque pas, à moins qu'on ne la chauffe jusqu'à l'ébullition. Pour le préparer, on fait d'abord fondre le mélange de cuivre et de platine sous une couche de charbon pulvérisé, et avec du borax comme flux ; puis on retire le mélange du feu, et on y ajoute le zinc, en remuant la masse.

Le zinc augmente la dureté du *plomb*, et le rend plus apte à recevoir le poli. Ces deux métaux s'allient en toutes proportions, et ils conservent leur malléabilité, même quand la quantité de zinc est le double de celle du plomb.

Le zinc forme, avec l'*étain*, un alliage peu ductile, mais dur et sonore. D'après *Rudberg*, un alliage de zinc et d'étain se solidifie à $+ 204$ degrés. La combinaison, dépourvue du point de séparation, contient 1 atome de zinc et 6 atomes d'étain. Lorsque l'un de ces métaux est ajouté dans une autre proportion que celle qui correspond à 1 atome de zinc et 6 atomes d'étain, il se produit sur-le-champ un point de séparation qui est d'autant plus élevé que l'un des métaux se trouve en plus grand excès. On prétend qu'il entre du zinc dans le *pewter* des Anglais.

Le zinc et le *bismuth* n'ont pas pu être alliés.

En traitant des alliages en général, j'ai rapporté les expériences des frères *Svanberg* sur les alliages d'étain, de plomb et de bismuth, qui, à l'instar des alliages composés de deux métaux et examinés par *Rudberg*, ont un point de congélation fixe et des points de séparation variables, en raison des proportions relatives de chaque métal dans l'alliage. L'alliage d'un atome de zinc, 2 atomes de plomb et 9 atomes d'étain, et qu'on peut considérer comme composé de $ZnSn^3 + 2PbSn^3$, a son point de solidification invariable à $+ 168$ degrés.

Il est difficile d'allier ensemble le *fer* et le zinc, de manière que le mélange renferme en quelque sorte des quantités égales de l'un et de l'autre métal ; mais le zinc fondant dissout facilement une petite quantité de fer, et c'est pour cette raison que le zinc du commerce contient toujours du fer. Il n'y a pas jusqu'au zinc distillé qui ne devienne ferrifère, lorsqu'on le retire du col de la cornue avec un outil en fer. *A. de la Rive* a fait voir que le zinc contenant des traces de fer se dissout beaucoup plus rapidement dans les acides étendus que le zinc pur. D'après *Runge*, le fer exalte la solubilité du zinc à un point tel, que, toutes choses égales d'ail-

leurs, une dissolution de potasse caustique dissout environ 12 fois plus rapidement le zinc qui communique avec du fer, que celui qui est en contact avec du platine. — Dans les vaisseaux de fer qu'on emploie dans les fonderies de zinc pour fondre le zinc distillé, et pour le couler ensuite en planches, il se forme des excroissances mamelonnées, qui sont beaucoup moins fusibles que le zinc, et qui, d'après *Berthier*, contiennent 94,76 parties de zinc, 5,00 parties de fer et 0,24 parties de carbone. *A. Erdmann* soumit à l'analyse les cristaux aciculaires détachés d'un morceau de zinc distillé qui avait séjourné dans l'eau, sur du chlorure argentique que le zinc avait réduit. Ces cristaux se composaient, en centièmes, de 93,193 de zinc, 6,524 de fer, et 0,283 de plomb. Ils contenaient, pour 1 atome de fer, environ 12 atomes de zinc. — Je reviendrai sur la combinaison de ces métaux en traitant du fer.

Le zinc sert à la fabrication du laiton ; à l'état de feuilles laminées, il est employé aux mêmes usages que le plomb et le cuivre. Quelques tentatives qu'on a faites dans ces derniers temps, pour employer ce métal à la confection des ustensiles de cuisine, n'ont pas réussi, parce qu'il est attaqué de suite par les acides libres.

L'oxyde et les sels zinciques sont employés en médecine, soit à l'extérieur, soit à l'intérieur. Les préparations de zinc, administrées intérieurement, agissent avec beaucoup d'efficacité comme fortifiants, astringents et antispasmodiques. Le sulfate zincique est un vomitif dont l'action est rapide et sûre : on en fait prendre, suivant les circonstances, depuis quinze jusqu'à soixante grains. A l'extérieur on emploie, soit l'oxyde zincique, soit les dissolutions du sulfate, soit des emplâtres d'oxyde zincique et de plomb, comme moyens dessiccatifs, fortifiants et astringents.

15. *Nickel* (niccolum).

Ce métal est un des métaux les moins répandus dans la nature. Sa combinaison arsenicale, connue sous le nom de *kupfernickel*, est le minerai de nickel, qui se rencontre plus fréquemment. On trouve le nickel rarement combiné avec le soufre, ou à l'état d'arséniate niccolique. En Suède, il se rencontre près de Klefva, dans le diocèse Alsluda, en Småland, dans une couche puissante de pyrite magnétique, avec laquelle il est combiné à l'état de sulfure

niccolique ; le nickel y existe dans la proportion d'environ 3 pour cent. En outre, ce métal ne manque presque jamais dans les pierres météoriques. Sa combinaison la plus ordinaire avec l'arsenic a la couleur du cuivre métallique ; et comme les mineurs allemands, qui les premiers la découvrirent, essayèrent vainement d'en extraire du cuivre, ils lui donnèrent le nom de *kupfernickel* (cuivre nickel). Le célèbre minéralogiste suédois *Cronstedt* découvrit, en 1751, que ce minéral contenait un métal particulier, qu'il appela *nickel* ; découverte que *Bergman* confirma plus tard par des expériences nombreuses, et faites avec beaucoup de soin.

Ce n'est que dans ces derniers temps qu'on a commencé à exploiter ce métal en grand. Mais son extraction est l'objet d'une fabrique chimique plutôt que de la métallurgie.

On a pour cela un grand nombre de procédés, dont la plupart ne donnent que des résultats fort imparfaits. La purification du nickel se partage en deux opérations principales : l'une, qui consiste à le débarrasser de l'arsenic ; l'autre, qui comprend la séparation des métaux dont les oxydes jouent le rôle de bases, et parmi lesquels le cobalt, qui accompagne constamment le nickel, est le plus difficile à séparer.

Pour extraire le nickel, on prend, tantôt du nickel arsenical, qui provient principalement de Schneeberg en Saxe et de Riechelsdorf en Hesse, tantôt un produit d'usine qu'on obtient dans les fabriques de bleu, le *cobalt speiss*, composé d'arsenic et de nickel, et contenant, comme le *kupfernickel*, d'autres métaux en mélange. On réduit le minerai de nickel en poudre, et on le grille, d'abord seul, puis avec du charbon en poudre ; on répète ce traitement en mêlant la mine à chaque grillage avec une nouvelle quantité de charbon en poudre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs arsenicales par l'effet de la chaleur. Plus le grillage est complet, moins il reste d'arsenic. Pour enlever ce dernier métal, il existe plusieurs méthodes ; je vais les indiquer toutes, parce que l'une convient dans un cas, l'autre dans un autre cas.

1° On dissout le mélange grillé dans de l'acide chlorhydrique concentré, on filtre la liqueur, on l'évapore à siccité, et l'on chauffe la masse presque jusqu'au rouge. L'arsenic, que le minerai grillé retenait encore, est converti, par ce moyen, en acide arsénique, et se dissout ; mais, en chassant l'excès d'acide chlorhydrique, les arséniates métalliques deviennent insolubles dans l'eau,

qui dissout, par conséquent, du chlorure de nickel exempt d'arsenic. Si le minerai contient beaucoup de fer, la portion non dissoute est de l'arséniate ferrique, et la dissolution renferme du fer. Si, au contraire, la mine contient assez peu de fer pour qu'il n'y en ait point dans la dissolution de chlorure de nickel, le résidu insoluble retient du nickel, et en quantité d'autant plus grande que le grillage a laissé plus d'arsenic.

2° On mêle le minerai grillé, dans un creuset, avec de l'acide sulfurique concentré, et on expose le mélange à une douce chaleur, qui ne doit pas s'élever jusqu'au rouge, de sorte que l'excès d'acide sulfurique puisse se volatiliser; on dissout le sulfate dans l'eau, on ajoute du sulfate potassique à la dissolution, et on l'évapore jusqu'au point de cristallisation. On obtient ainsi un sulfate double potassique et niccolique, qui, d'après les essais de *Proust* et de *Richter*, ne renferme point d'arsenic. Pour éviter le grillage, qui exige beaucoup de temps, *Thomson* a proposé de dissoudre le minerai de nickel dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique; une partie de l'arsenic cristallise, pendant le refroidissement de la liqueur, à l'état d'acide arsénieux. On ajoute du sulfate potassique à la liqueur, et on la fait cristalliser, pour obtenir le sel double déjà cité; mais il ne faut pas considérer ce sel comme exempt des oxydes métalliques contenus dans le minerai de nickel; ces oxydes produisent avec le sulfate potassique des sels doubles, ayant la même forme et la même composition que le sel niccolique, dans les cristaux duquel ils entrent à l'état de simple mélange.

3° On dissout le minerai grillé dans l'acide chlorhydrique, on ajoute du nitrate ferrique à la dissolution, puis on la sature par l'ammoniaque caustique, qu'on y verse par petites portions. On obtient d'abord un précipité blanc, puis un précipité brun rougeâtre. Le premier est de l'arséniate ferrique, le second de l'oxyde ferrique, ou du moins du sousarséniate ferrique. Si, au lieu d'un précipité rouge, c'est un précipité vert qui succède au blanc, il se précipite de l'arséniate niccolique, et alors il faut verser plus de nitrate ferrique dans la liqueur. Lorsque la plus grande partie de l'oxyde ferrique s'est précipitée, on fait bouillir la liqueur pour séparer les dernières portions de fer à l'état de sousnitrate ferrique. Cette méthode a été indiquée, dans ses parties essentielles, par *Berthier*.

4° Le minerai ayant été grillé et fortement calciné, on le dissout dans l'acide nitrique, et on neutralise la dissolution par un alcali, jusqu'à ce qu'on voie paraître un précipité. On y verse alors, goutte à goutte, une dissolution d'acétate plombique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; celui-ci consiste en un mélange de sousarséniatc plombique et d'arséniatc ferrique, et la liqueur est rendue acide par de l'acide acétique, qui ne peut pas retenir en dissolution ces deux sels. On fait ensuite passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, pour précipiter l'excès d'oxyde plombique. A cet égard, il faut remarquer qu'on ne peut point employer le nitrate plombique à la place de l'acétate; car la liqueur renfermerait de l'acide nitrique libre, qui retiendrait une partie de l'acide arsénique en dissolution.

5° On pulvérise grossièrement le minerai non grillé, et on l'introduit dans un petit appareil distillatoire, à travers lequel on fait passer lentement un courant de chlore gazeux. En chauffant très-doucement la poudre, il se forme des chlorures d'arsenic et de soufre, si toutefois le minerai renferme du soufre et de l'arsenic. Ces deux chlorures distillent, tandis qu'il reste dans la cornue des chlorures de nickel, de fer, de cobalt, etc., exempts d'arsenic et solubles dans l'eau. Cette méthode est préférable à toute autre dans les expériences analytiques, qui exigent beaucoup de précision.

6° Mais une autre méthode plus sûre encore, moins dispendieuse et d'une exécution plus facile, a été trouvée par *Wohler*. Le minerai non grillé est réduit en poudre fine, et mêlé avec trois parties de potasse et autant de soufre; on chauffe ce mélange dans un creuset de Hesse couvert, d'abord doucement, pour que la masse ne passe pas par-dessus les bords du creuset; puis jusqu'au rouge, afin de la faire entrer en fusion. Quand elle est refroidie, on la concasse, et on la jette dans l'eau, qui dissout le sulfure de potassium avec la totalité de l'arsenic, et laisse une poudre cristalline, douée de l'éclat métallique; c'est du sulfure de nickel entièrement exempt d'arsenic. La liqueur ayant été décantée, on lave le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau, et de préférence avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que celle-ci n'exerce plus de réaction hépatique. Pour exécuter ce lavage, il n'est pas nécessaire de mettre la poudre sur un filtre, parce qu'étant pesante, elle se dépose très-promptement; on peut donc la

laver facilement dans le vase même. Il est à remarquer que la masse ne doit pas être chauffée trop fortement; car le sulfure de nickel s'agglomérerait en grumeaux lamelleux, qui pourraient retenir en mélange un peu de foie de soufre arsénifère, et seraient par conséquent plus difficiles à laver. Le sulfure de nickel est dissous dans de l'acide nitrique, ou, ce qui est moins coûteux, dans de l'acide sulfurique, auquel on ajoute peu à peu de petites quantités d'eau-forte. Voici quelle est la théorie de cette opération: Le potassium, le nickel et l'arsenic sont sulfurés; la combinaison de soufre et d'arsenic qui en résulte joue, envers les deux autres sulfures, le rôle d'un acide; le sulfure potassique étant la plus forte de ces deux bases, il retient tout le sulfure d'arsenic, et forme avec lui un soussulfarséniat potassique très-soluble dans l'eau, tandis que le sulfure de nickel, séparé totalement de la masse fondue, reste.

7° *Liebig* grille soigneusement le minerai de nickel pour le mêler, dans une chaudière de plomb, avec la moitié de son poids de spath fluor, et 3 à 3 $\frac{1}{2}$ fois ce même poids d'acide sulfurique. Il se forme un fluorure d'arsenic volatil, qu'on élimine au moyen d'une cheminée qui tire bien; on favorise en outre le dégagement de ce fluorure, en remuant constamment la masse, ce qui empêche celle-ci de s'attacher au fond de la chaudière. Quand il ne se développe plus de fluorure d'arsenic, on chauffe la masse dans un creuset pour expulser complètement l'acide sulfurique employé en excès; après quoi on fait dissoudre le sel niccolique dans l'eau.

Après s'être procuré, par l'une ou l'autre de ces méthodes, une dissolution de nickel exempte d'arsenic, on commence par la débarrasser du fer. Si ce métal y est contenu à l'état d'oxyde ferrique, on le précipite, à l'ébullition, par le carbonate potassique, qu'on ajoute par petites portions. Il se fait une vive effervescence, et il se précipite un soussel ferrique, avant que tout l'acide libre soit saturé dans la liqueur. Si la dissolution contient le fer à l'état de sel ferreux, on le précipite comme dans le cas précédent, après l'avoir transformé complètement en oxyde ferrique par l'ébullition avec du nitre et de l'acide sulfurique; après quoi on précipite le cuivre, en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, qui finit par ne plus retenir que de l'oxyde niccolique et de l'oxyde cobaltique. On a, pour séparer ces deux

oxydes , trois méthodes , dont la première est due à *Phillips* , la deuxième à *Laugier* , et la troisième à *Berthier* .

1° La première méthode convient surtout quand on a de grandes quantités de nickel à séparer de petites quantités de cobalt : elle consiste à mêler la dissolution avec de l'ammoniaque caustique , jusqu'à ce que les oxydes métalliques , qui se précipitent d'abord , soient redissous . On ajoute à la dissolution bleue de l'eau , que l'on a fait bouillir assez longtemps pour en chasser tout l'air atmosphérique ; puis on la verse dans un vase pouvant être bouché , après quoi l'on y ajoute de la potasse caustique , jusqu'à ce qu'on ait obtenu une quantité considérable d'un précipité vert pomme , et que la dissolution ait perdu sa couleur bleue . On bouche le vase , et on abandonne la liqueur au repos . La liqueur limpide est alors d'un rouge plus ou moins foncé , suivant qu'elle contient plus ou moins de cobalt . On décante la partie limpide , on jette la masse sur un filtre , et on la lave à l'eau bouillante . Dans cette opération , l'oxyde niccolique est précipité de sa dissolution dans l'ammoniaque , tandis que l'oxyde cobaltique reste dissous . Celui-ci a dès lors une grande tendance à se convertir en suroxyde , qui se précipite sous forme d'une poudre noire : c'est pour cette raison qu'on doit se servir d'eau purifiée d'air . Lorsqu'on fait usage de l'eau aérée , il se précipite avec l'hydrate d'oxyde niccolique un hydrate vert de suroxyde cobaltique et d'oxyde niccolique , mélange qui ressemble tellement à l'hydrate d'oxyde niccolique , qu'on ne saurait l'en distinguer par la simple couleur . Il faut aussi que la dissolution soit étendue , parce que , dans cet état , l'oxyde cobaltique passe moins facilement à un plus haut degré d'oxydation . Pour s'assurer que l'oxyde niccolique précipité est exempt de cobalt , on le traite par un acide étendu , qui doit le dissoudre totalement , sans laisser de poudre noire ; celle-ci serait du suroxyde de cobalt , dont on pourrait débarrasser la dissolution niccolique dans l'acide , en la filtrant rapidement ; mais il ne faut pas que l'acide prédomine trop , car , dans ce cas , l'oxyde cobaltique disparaîtrait au bout de quelque temps .

2° La méthode de *Laugier* convient surtout quand on a un mélange de peu de nickel avec beaucoup de cobalt : je la décrirai à l'occasion du cobalt .

3° La méthode de *Berthier* consiste à précipiter à la fois les oxydes niccolique et cobaltique par la potasse caustique , à laver

le précipité et à le délayer encore humide dans l'eau, à travers laquelle on fait alors passer un courant de gaz chlore. L'oxyde cobaltique se convertit en suroxyde, il se forme du chlorure de nickel qui se dissout, et en même temps du chlorate niccolique, si la quantité d'oxyde cobaltique est suffisante pour absorber tout l'oxygène de l'oxyde niccolique. Si l'oxyde niccolique prédomine dans le mélange, le suroxyde de cobalt est exempt de nickel, tandis que si l'oxyde cobaltique est prépondérant, le suroxyde de cobalt renferme en même temps un peu de suroxyde de nickel.

L'oxyde niccolique exempt de cobalt est précipité de la dissolution par un alcali pur, ou par un carbonate alcalin. Si l'on veut s'en servir pour avoir du nickel métallique, on le fait digérer dans une dissolution d'acide oxalique, on dessèche l'oxalate niccolique insoluble qui s'est formé, et on le calcine doucement dans un creuset fermé; l'acide oxalique réduit l'oxyde niccolique, en donnant naissance à de l'acide carbonique, et le métal reste sous forme d'une masse spongieuse. Pour avoir du nickel fondu, on le couvre d'une poudre de verre exempt de métal, et on l'expose, dans un creuset luté, à la chaleur la plus forte qu'on puisse produire dans un fourneau à vent; le verre sert de fondant pour faciliter la réunion de la poudre métallique. *Richter* crut avoir remarqué que le nickel peut être réduit à une haute température, sans que la présence d'un corps combustible soit nécessaire. Il l'obtint en effet ainsi réduit, en introduisant l'oxyde niccolique purifié dans un creuset de Hesse couvert, qu'il exposa à la plus forte chaleur d'un four à porcelaine. Il obtint une partie du métal à l'état élémentaire et fondu: l'autre portion de l'oxyde s'était scorifiée avec la masse du creuset. Plus tard, *Liebig* et *Woehler* firent voir que cette réduction n'était due qu'à l'action du gaz oxyde carbonique, et en général à celle des gaz combustibles provenant du bois et contenus dans l'air du four à porcelaine incandescent, et que, pour empêcher toute réduction, il suffisait d'interdire l'accès de ces gaz.

Le charbon n'est pas le seul corps qui réduise très-facilement l'oxyde niccolique; le gaz hydrogène jouit aussi de cette propriété. Si l'on opère la réduction par ce gaz à une température rouge blanc, le métal ainsi obtenu forme une masse grise et légèrement frittée; mais si cette réduction se fait à une température qui s'élève à peine au rouge naissant, le métal réduit possède, après

s'être refroidi dans le gaz, la propriété de s'enflammer et de se convertir en oxyde niccolique, dès qu'on l'expose à l'air. Quand l'oxyde niccolique contient en mélange une faible quantité d'une terre précipitée en même temps que lui, le nickel s'enflamme à l'air, même quand sa réduction par le gaz hydrogène a été opérée au rouge cerise. (*Voyez plus bas la réduction du fer par le gaz hydrogène.*)

Quand le nickel fondu ne contient point de cobalt, il est d'un blanc argentin, inaltérable à l'air et parfaitement ductile, soit à froid, soit à la chaleur rouge; de sorte qu'on peut le réduire en feuilles de 0^{mm},028 d'épaisseur, et l'étirer en fils du diamètre de 0^{mm},014. Il est presque aussi réfractaire que le manganèse. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,10863; d'après *Dulong et Petit*, = 1035. Son poids spécifique est, d'après *Richter*, de 8,279, et, après qu'il a été forgé, de 8,666. *Tupputi* a trouvé que le poids spécifique du métal réduit par la poudre de charbon est de 8,38, et, après avoir été forgé, de 8,82. Ce métal est magnétique presque au même degré que le fer, et il conserve la propriété magnétique qui lui a été communiquée; de sorte qu'on peut s'en servir pour faire des boussoles. Une température élevée lui fait perdre facilement sa polarité; selon *Pouillet*, celle de + 350 degrés suffit pour produire cet effet.

A une très-haute température, le nickel s'enflamme dans le gaz oxygène, par exemple quand on le place sur un charbon, qu'on allume celui-ci, et qu'on y fait arriver du gaz oxygène. J'ai vu aussi qu'un fil de nickel, à l'extrémité duquel on avait fixé un charbon ardent, s'enflammait dans un courant de gaz oxygène, et brûlait pendant quelques instants. Il lançait des étincelles comme le fer, mais moins brillantes. *Gehlen* a brûlé, dans du gaz oxygène, du fil de nickel et du fil de fer réunis.

Le nickel se dissout, avec dégagement de gaz hydrogène, dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique étendu; mais la dissolution s'opère lentement. L'acide nitrique le dissout aussi, après l'avoir fait passer à l'état d'oxyde niccolique; l'eau régale ne le porte pas à un plus haut degré d'oxydation. Ses dissolutions sont vertes.

L'atome du nickel, = Ni, pèse 369,765.

Oxydes de nickel. On ne sait pas encore combien le nickel a de degrés d'oxydation; mais il est démontré qu'il possède un oxyde

et deux suroxydes, que l'on peut appeler oxyde niccolique, suroxyde niccoleux, et suroxyde niccolique.

1° *Oxyde niccolique*. On l'obtient, soit en dissolvant le nickel dans l'acide chlorhydrique concentré ou dans l'acide nitrique, précipitant l'oxyde par un alcali et le calcinant, après l'avoir lavé et séché, soit en oxydant le nickel par la calcination avec du nitre, soit en décomposant le nitrate niccolique par le feu. Il a une couleur foncée, d'un gris cendré; il n'est point magnétique, se dissout facilement dans les acides, mais il n'est soluble ni dans la potasse, ni dans la soude caustiques. L'oxyde niccolique forme un *hydrate* volumineux et d'un vert de pomme, qu'on obtient en précipitant sa dissolution par de la potasse caustique mise en excès; l'hydrate doit être lavé à l'eau bouillante, pour le débarrasser de l'alcali adhérent. D'après les essais de *Tupputi*, on l'obtient à l'état d'une poudre cristalline, d'un vert clair, quand on dissout le carbonate niccolique dans l'ammoniaque caustique, et qu'on dépose la liqueur par l'évaporation. Dans l'hydrate d'oxyde niccolique, l'eau et l'oxyde contiennent les mêmes quantités d'oxygène, c'est-à-dire qu'il est formé d'un atome des deux principes constituants, $= \text{NiOHO}$.

L'oxyde niccolique a beaucoup de tendance à se combiner avec les bases salifiables. L'ammoniaque le dissout en prenant une belle couleur bleu de ciel; la potasse, l'eau de baryte et de strontiane précipitent l'oxyde niccolique de cette dissolution. Si l'on verse un excès d'ammoniaque dans la dissolution de l'oxyde niccolique dans un acide qui contienne en même temps un autre oxyde métallique ou une terre, l'ammoniaque laisse toujours, sans la dissoudre, une portion d'oxyde niccolique, qui s'est combinée avec l'autre oxyde ou avec la terre; l'emploi de l'ammoniaque offre donc un moyen fort incertain pour séparer l'oxyde niccolique d'autres corps insolubles dans l'ammoniaque. Toutes les bases plus faibles que l'oxyde niccolique, par exemple l'alumine et l'oxyde ferrique, se comportent envers lui comme des acides, et en retiennent une petite quantité; tandis qu'il joue lui-même le rôle d'un acide par rapport aux bases plus fortes qui, par conséquent, en retiennent bien plus lorsqu'on essaye de le dissoudre au moyen de l'ammoniaque. La combinaison de l'oxyde niccolique avec la potasse est décomposée par le lavage; l'eau s'empare de l'alcali, tandis que l'hydrate reste. On chasse l'ammoniaque par

l'évaporation. Les terres alcalines sont séparées, par la précipitation, au moyen du sulfate ou du carbonate ammonique. Mais la magnésie ne peut pas être séparée par ce moyen; on ne parvient à l'enlever qu'en précipitant l'oxyde par le sulfhydrate ammonique, et décomposant ensuite l'excès de ce dernier par quelques gouttes de vinaigre. Le nickel se précipite alors à l'état de sulfure, tandis que la magnésie reste dans la dissolution. La plupart des oxydes métalliques décrits jusqu'à présent sont séparés du nickel par un courant de gaz sulfide hydrique, qu'on fait arriver dans leur dissolution. On sépare les autres en précipitant la dissolution par un carbonate alcalin, et traitant le précipité par l'ammoniaque caustique. L'oxyde zincique fait seule exception, parce qu'il est dissous et précipité par les mêmes réactifs que l'oxyde niccolique. On parvient à dissoudre la majeure partie de l'oxyde zincique en traitant le mélange des deux oxydes par la potasse caustique; mais la séparation n'est complète que lorsqu'on mêle l'oxyde niccolique zincifère avec du sucre pur, et qu'on carbonise le mélange dans un creuset de porcelaine; on munit le creuset de son couvercle, et on l'introduit dans un autre creuset couvert, où il est maintenu pendant une heure à la chaleur blanche. Les oxydes sont réduits, et le zinc se volatilise pendant qu'il reste du nickel sursaturé de charbon; on dissout celui-ci dans l'acide nitrique, on filtre le liquide pour en séparer le résidu charbonneux, et on convertit le nitrate en oxyde niccolique. L'oxyde niccolique se dissout, par la fusion, dans le verre et dans les flux, et leur donne une couleur d'hyacinthe qui devient foncée à chaud, mais qui perd de son intensité par le refroidissement.

Suivant les expériences de *Rothoff*, l'oxyde niccolique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Nickel.....	78,71	1
Oxygène.....	21,29	1

Poids atomique, = 469,675; formule, = NiO ou Ni.

2° *Suroxyde niccoleux*. On l'obtient en décomposant le nitrate niccolique à une température qui ne s'élève pas jusqu'au rouge, ou en faisant digérer l'hydrate niccolique dans la dissolution d'un chlorite. Le suroxyde niccoleux est noir; il se décompose et dégage du gaz oxygène, quand on le chauffe jusqu'au rouge, ou qu'on le met en digestion dans de l'acide sulfurique ou nitrique

L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de gaz chlore; un mélange d'ammoniaque et de carbonate ammonique le dissout avec dégagement de gaz nitrogène; dans les deux cas, le suroxyde est ramené à l'état d'oxyde niccolique.

Le suroxyde niccoleux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Nickel.....	71,86	2
Oxygène.....	28,14	3

Poids atomique, = 1039,35; formule, = NiO³ ou Ni₂O₃.

En traitant la dissolution d'un sel de nickel par un mélange de soude caustique et de chlorite sodique, on obtient un précipité noir qui, selon *Winckelblech*, est du suroxyde niccoleux. Traité par l'ammoniaque caustique, il se dissout avec dégagement de gaz nitrogène, et la liqueur bleue contient de l'oxyde niccolique dissous dans l'ammoniaque. Il se compose de 75,491 pour cent de suroxyde niccoleux, et 24,509 pour cent d'eau = Ni₂O₃.

Le suroxyde niccoleux a une grande tendance à se combiner avec les oxydes métalliques qui jouent le rôle de bases. En mêlant l'hydrate d'oxyde niccolique avec un autre oxyde métallique dans l'eau, et y faisant arriver du gaz chlore, on obtient une combinaison de suroxyde niccoleux avec l'oxyde métallique ajouté, dont un excès se dissout dans la liqueur à l'état de chlorure et de chlorite. Si l'oxyde ajouté est de l'oxyde zincique, l'alcali caustique n'enlèvera pas ce dernier de sa combinaison avec le suroxyde. Si l'oxyde niccolique s'y trouve seul, il se dissoudra complètement à l'état de chlorure de nickel et d'hypochlorite ou de chlorite niccolique.

3° *Suroxyde niccolique*. On l'obtient, d'après *Thenard*, en traitant l'hydrate niccolique par le suroxyde hydrique, avec les précautions qui ont été indiquées à l'occasion des suroxydes de cuivre et de zinc. Il est d'un vert clair sale, et ressemble, par ses propriétés, aux suroxydes de ces deux métaux. Néanmoins *Thenard* considère l'existence de cet oxyde comme n'étant point encore suffisamment prouvée. Il contient de l'eau.

Suivant les expériences de *Schrötter*, le *nitruire de nickel* s'obtient lorsqu'on chauffe l'oxyde niccolique à + 260° dans un courant de gaz ammoniac; ses propriétés n'ont pas encore été décrites.

Sulfure niccolique. Le nickel se combine aisément avec le soufre; la combinaison s'opère avec dégagement de lumière. Le sulfure qui en résulte est d'une couleur jaune grisâtre, et jouit de

l'éclat métallique ; il est attiré par l'aimant, et dissous par l'acide nitrique et l'eau régale. A la chaleur rouge il est décomposé, en produisant une efflorescence d'une belle couleur verte. On obtient aussi le sulfure niccolique en faisant fondre l'oxyde niccolique avec du soufre, ou en réduisant le sulfate niccolique par la poudre de charbon ; mais, d'après *Berthier*, il perd, par ce dernier moyen, une petite quantité de son soufre. Quant à la formation du sulfure de nickel par la fusion avec le foie de soufre, j'en ai déjà fait mention en traitant des opérations qui ont pour but de décomposer le nickel arsenical. Le sulfure niccolique se trouve, dans le règne minéral, cristallisé en aiguilles déliées et capillaires ; ce qui lui a valu le nom de nickel capillaire (*haarkies*). Par la voie humide, on obtient le sulfure niccolique en faisant arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans la dissolution d'un sel niccolique neutre ; le nickel se précipite, jusqu'à ce que la dissolution contienne un certain excès d'acide. Cependant, d'après *Gay-Lussac*, il est précipité complètement d'une dissolution dans l'acide acétique. C'est pour cela que quand on veut précipiter, à l'aide du sulfide hydrique, d'autres métaux qui se trouvent dans la dissolution niccolique, il faut y ajouter un excès d'acide, pour s'opposer à la précipitation du nickel. Le sulfure niccolique obtenu par ce procédé est d'un jaune brun foncé, presque noir. Il se dissout dans un excès de sulfhydrate ; la dissolution a une couleur jaune brunâtre, et quand elle contient beaucoup de nickel, elle est noire et opaque. On ne parvient que très-lentement à dépouiller le nickel de l'arsenic par le gaz sulfide hydrique ; car, pendant la dissolution du minerai de nickel dans l'acide nitrique, une partie de l'arsenic se change en acide arsénique, qui n'est décomposé que très-lentement par le gaz sulfide hydrique ; mais la séparation s'effectue promptement, lorsqu'on sature la liqueur d'abord d'acide sulfureux qui réduit l'acide arsénique à l'état d'acide arsenieux, et qu'on chasse ensuite l'excès d'acide sulfureux par l'ébullition. L'arsenic est alors facilement précipité par le sulfide hydrique. Le sulfure niccolique, préparé par la voie humide, se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. S'il s'est précipité du sulfure d'arsenic en même temps que du sulfure de nickel, il restera un sulfosel de l'un et de l'autre, non dissous dans l'acide. Le sulfure de nickel se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Nickel.....	64,76	1
Soufre.....	35,24	1

Poids atomique, = 570,84; formule, = NiS ou Ni.

Arfvedson a découvert un autre degré de sulfuration, que l'on peut appeler *soussulfure de nickel*, et que l'on obtient quand on fait passer un courant de gaz hydrogène sur du sulfate niccolique chauffé au rouge. Au commencement de l'opération, il se dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs d'eau, et le sel se convertit en une masse jaune pâle, d'un aspect métallique, qui fond aisément dans des vaisseaux de verre, quand on élève la température. Cette combinaison diffère de la précédente, en ce qu'elle est plus fusible et que la couleur est plus claire. Le nickel y est combiné avec moitié moins de soufre que dans le sulfure précédent. Ce soussulfure se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Nickel.....	78,611	2
Soufre.....	21,389	1

Poids atomique, = 940,515; formule, = NiS ou Ni.

On obtient des sulfures plus élevés, mais qui n'ont pas encore été examinés, en précipitant les sels de nickel par les bi-, tri- et persulfures alcalins.

Phosphure de nickel. Le phosphore se combine aisément avec le nickel; la combinaison se présente sous forme d'une masse blanche, dure, assez fusible, et à cassure fibreuse. Chauffée à l'air libre jusqu'au rouge, elle se décompose. D'après *H. Rose*, on obtient un phosphure de nickel gris, en chauffant du chlorure niccoléux dans un courant de gaz phosphure hydrique. Ce phosphure est insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais très-soluble dans l'acide nitrique. Sa composition est Ni³P. On obtient un produit composé de la même manière, mais doué de propriétés différentes, en chauffant un sousphosphate niccolique dans un courant de gaz phosphure hydrique. Cette combinaison se forme facilement; elle est noire, pulvérulente, et dépourvue de la faculté de rendre la flamme du chalumeau phosphorescente.

Le nickel s'unit au *carbone*, quand on fait fondre un mélange de ces deux corps. Lorsqu'on dissout le nickel dans l'acide chlorhydrique, il reste du charbon, qui ressemble par son aspect au graphite.

Alliages de nickel. Le nickel se combine facilement avec l'arsenic, et retient ce métal avec force, même à la chaleur la plus violente. Cet alliage n'est point attirable à l'aimant. Le règne minéral nous offre deux composés d'arsenic et de nickel : celui qui contient moins d'arsenic a reçu le nom de *kupfernickel* ; il est formé de 2 atomes de nickel et de 1 équivalent d'arsenic, $=\text{Ni}^2\text{As}$; il a une couleur cuivrée, jaunâtre, et beaucoup d'éclat. On l'a rencontré quelquefois sous forme cristalline, à Richelsdorf, dans la Hesse. Le second, appelé *nickel arsenical*, est blanc ; et quand on le chauffe en vases clos, il abandonne de l'arsenic métallique, et se transforme en *kupfernickel*. Sa formule est NiAs . On trouve en outre, à Loos en Suède, un composé de sulfure et d'arseniure niccoliques, qui s'appelle *nickelglanz* (mine blanche de nickel). Sa véritable composition paraît devoir être exprimée par la formule $\text{NiS}^2 + \text{NiAs}$. Quelquefois ce minéral contient un peu d'antimoine, qui remplace alors l'arsenic, atome pour atome. — Dans le cobalt arsenical des fabriques de bleu se trouvent quelquefois des cristaux très-bien formés, qui, d'après *Woehler*, contiennent, en centièmes, 45,87 d'arsenic, $=\text{Ni}^2\text{As}$. Ces cristaux sont des octaèdres carrés ; leurs pointes terminales sont souvent émoussées, au point qu'ils forment des tables à quatre pans. Ils ont une couleur rougeâtre, qui toutefois est beaucoup plus pâle que celle du *kupfernickel*. — Quand on réduit, par du charbon en poudre, l'arseniate niccolique préparé par précipitation, on obtient un culot métallique blanc, non malléable, dont la cassure est à grain fin, et qui n'est point magnétique ; le nickel y est combiné avec moitié moins d'arsenic que dans le *kupfernickel*. Une petite quantité d'arsenic, ajoutée au nickel, ne prive celui-ci, ni de sa malléabilité, ni de sa vertu magnétique, mais le rend plus fusible ; de là vient que, dans les essais au chalumeau, on obtient un globule de nickel malléable et magnétique, quoique le métal pur soit infusible au chalumeau.

Le nickel et l'antimoine pulvérulents, mêlés en atomes égaux et chauffés ensemble, se combinent avec production de lumière, et forment une masse d'un rouge pâle violet, qui ressemble beaucoup au *kupfernickel*. Cette combinaison se rencontre naturellement à Andreasberg, au Harz ; elle est formée de Ni^2Sb . Elle devient d'un gris de plomb par une plus grande quantité d'antimoine.

Le titane peut être fondu avec le nickel. Suivant *Damour*, le mercure s'amalgame avec le nickel, lorsqu'on dissout un sel nic-

colique dans l'ammoniaque caustique, et qu'on fait digérer la solution dans un vaisseau fermé, avec un amalgame de 1 partie de zinc et de 6 parties de mercure. Le zinc précipite le nickel, et celui-ci s'unit au mercure. Il se dégage en même temps un peu de gaz hydrogène. La décomposition s'opère lentement; et après que la liqueur s'est chargée d'une certaine quantité de zinc, il faut la renouveler; cette opération doit être répétée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz hydrogène par les portions de liquide ajoutées. On obtient ainsi un amalgame, qu'on réduit en poudre, et qu'on fait bouillir quelques instants avec de l'acide sulfurique très-étendu, pour enlever les dernières traces de zinc. Cet amalgame est attiré par l'aimant, et s'oxyde à l'air libre.

Le composé de *nickel* et de *zinc* se présente sous forme d'une masse blanche et cassante, qui entre dans la composition du *packfong* des Chinois.

L'alliage d'*étain* et de *nickel* est blanc et cassant; à une température très-élevée, on peut l'enflammer.

Le *nickel* s'allie, par la fusion, au *fer* (voyez *Fer*) et au *cobalt*; mais ces alliages, et en général la plupart des alliages de *nickel*, sont peu connus. Il est même beaucoup de métaux avec lesquels on n'a pas essayé de le combiner.

L'alliage de *nickel* le plus important, et presque le seul qui soit employé, est un mélange de cuivre, de zinc et de *nickel*, qui est connu depuis longtemps, en Chine, sous le nom de *packfong* ou *tutenag*. Aujourd'hui on fabrique, surtout en Allemagne, de grandes quantités de cet alliage, que l'on y nomme *argentan* ou *métal d'Alger*, et qu'on y emploie à faire des objets divers, tels que cuillers, fourchettes, chandeliers, plaques de harnais, armes, etc. L'*argentan* a une couleur blanche, très-semblable à celle de l'argent, et il prend un très-beau poli; il est malléable, et susceptible d'être étendu en plaques et d'être tiré en fils. On en obtient différentes espèces, en variant les proportions des principes constituants; en général, il faut le considérer comme du laiton, auquel on a ajouté $\frac{1}{4}$ de son poids de *nickel*. Un des mélanges les plus usités, et qui donne un alliage très-blanc et très-malléable, est formé de 3 parties de cuivre, 1 partie de *nickel* et 1 partie de zinc. — Le cuivre et le *nickel* seuls, employés, par exemple, en parties égales, ou même dans des proportions telles qu'il y ait une partie de *nickel* pour 2 de cuivre, donnent également des alliages mal-

léables, d'une belle couleur blanche, et susceptibles d'un beau poli.

Si je ne me trompe, c'est *Gahn* qui, le premier, a découvert que la couleur blanche du métal malléable des Chinois est due à la présence du nickel. Ayant trouvé de la pyrite nickelifère dans les environs de Fahlun, il la fit servir à l'établissement d'une fabrique de packfong, qui ne subsiste plus aujourd'hui.

Tupputi, en examinant l'action des sels niccoliques sur des chiens, a trouvé que ces sels excitent un vomissement violent avec des symptômes convulsifs, sans toutefois tuer l'animal. Ces faits ont été confirmés par les expériences de *C. G. Gmelin*.

16. *Cobalt* (cobaltum).

Comme le nickel, le cobalt se trouve principalement combiné avec l'arsenic. Les minerais de cobalt les plus communs sont le *speiscobalt*, qui est un arséniure cobaltique plus ou moins souillé d'autres métaux, et le *glanzcobalt*, qui est un composé d'arséniure et de sulfure de cobalt. On ne le rencontre que rarement à l'état de sulfure, ou d'arséniate et sulfate cobaltiques.

Il ne manque presque jamais dans la composition des pierres aérolithiques. La mine de cobalt la plus recherchée est celle de Tunaberg, dans la Sudermanie.

Déjà, depuis plusieurs siècles, les minerais de cobalt ont été employés pour colorer le verre en bleu. Un fabricant de verre en Allemagne, nommé *Schurer*, passe pour les avoir employés le premier, en 1540. Le métal lui-même fut découvert, en 1733, par le chimiste suédois *Brandt*. Son nom vient de cobolt, *cobolus*, dénomination sous laquelle les ouvriers superstitieux du moyen âge désignaient un mauvais génie des mines; et il paraît que les mines de cobalt ont reçu ce nom, parce que leur apparence donnait des espérances illusives. Bientôt, lorsque les fabriques de verre et de porcelaine s'en servirent en grande quantité comme matière colorante, les mines de cobalt furent fructueusement exploitées.

Comme le cobalt n'est pas encore employé à l'état métallique, on ne le prépare jamais en grand : les chimistes l'extraient et le purifient eux-mêmes; et c'est une chose très-difficile que de l'obtenir à l'état de pureté parfaite. En général, on suit les mêmes procédés que ceux qui servent à l'extraction du nickel. L'arsenic et les autres métaux étrangers sont éliminés par les moyens que

j'ai indiqués, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du nickel. Ces deux métaux s'accompagnent toujours l'un et l'autre; si bien que je ne sache pas qu'on ait jamais trouvé l'un d'eux, sans qu'il n'y eût quelques traces de l'autre. Les meilleurs procédés sont ceux qui ont été indiqués par *Liebig* et *Woehler*.

Le procédé de *Woehler* consiste à fondre le cobalt arsenical, comme le nickel arsenical, avec du foie de soufre, pour le convertir en sulfure de cobalt. Toutefois, il faut se rappeler que le sulfure de cobalt retient une petite quantité de sulfure d'arsenic, dont on ne parvient à le débarrasser que par une seconde fusion, avec un peu de charbon et de sulfate pôtassique; le charbon transforme le sel en une sulfobase, sans excès de soufre, qui enlève tout l'arsenic. Le sulfure de cobalt est lavé et grillé, ce qui le rend soluble dans l'acide sulfurique concentré ou dans l'acide chlorhydrique; puis on le dépouille des oxydes ferrique et cuivrique, comme pour le nickel.

La méthode de *Liebig* est la suivante: Après avoir réduit en poudre et très-bien grillé le minerai de cobalt, on le fait fondre avec trois fois son poids de sursulfate potassique. Le mieux est de commencer par fondre le sel, et d'ajouter par petites portions le minerai pulvérisé et grillé. Le minerai se dissout insensiblement, et la masse s'épaissit. On continue la calcination jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique soit éliminé, ce qui est un point très-essentiel. La masse est molle. On la retire du creuset au moyen d'une cuiller de fer, pour recommencer les mêmes opérations avec du sel et du minerai récents, et ainsi de suite. Si le minerai grillé contient encore beaucoup d'acide arsénique, le mieux est d'y ajouter une petite quantité de vitriol calciné et mêlé avec $\frac{1}{10}$ de salpêtre, pour retenir l'acide arsénique en combinaison avec l'oxyde ferrique, et pour être sûr que tout le cobalt s'est combiné avec de l'acide sulfurique. On pulvérise la masse refroidie et on la lessive à l'eau bouillante, jusqu'à ce que la partie non dissoute se soit convertie en une masse molle. On laisse alors déposer la liqueur; elle est d'un rouge rose. L'opération est basée sur ce que le sulfate cobaltique supporte la chaleur rouge, et qu'après l'expulsion complète de l'acide sulfurique en excès, les arséniate sont insolubles dans l'eau, tandis que l'addition du vitriol empêche que le résidu indissous ne retienne du cobalt à l'état d'arséniate. L'oxyde cobaltique est alors précipité, en mêlant

la dissolution, comme à l'ordinaire, avec du carbonate potassique exempt de silice. Ordinairement la dissolution est si peu chargée de fer, que l'infusion de noix de galle n'y produit aucune réaction. La raison en est que, d'une part, le sel ferrique devient basique à la température rouge, et que, d'autre part, le sulfate ferrico-potassique calciné au rouge exige beaucoup de temps pour recouvrer sa solubilité, tant qu'il séjourne dans l'eau; il la recouvre beaucoup plus vite à l'air. En évaporant la liqueur précipitée, on obtient du sulfate potassique, qu'on convertit de nouveau en sursulfate. En général, le sel qui se forme lors de la précipitation de l'oxyde cobaltique, répare amplement les pertes occasionnées dans le courant du travail. Lorsqu'on s'est servi de cobalt arsenical, la dissolution contient quelquefois une petite quantité de cuivre, d'antimoine et de bismuth; mais elle est toujours exempte de nickel et d'arsenic.

Pour débarrasser le cobalt du nickel, on emploie, de préférence, la méthode qui a été inventée par *Laugier*. Les oxydes sont précipités par le carbonate potassique ou sodique, et bien lavés; on y verse ensuite une dissolution d'acide oxalique, jusqu'à saturation complète. Un excès d'acide ne dissout ni l'un ni l'autre. On décante la liqueur, et on dissout les oxalates dans l'ammoniaque caustique; après quoi on étend la dissolution, et on l'abandonne à elle-même dans un vase dont la forme facilite l'évaporation. L'ammoniaque se volatilise, et le sel niccolique se précipite à l'état d'une poudre verte, tandis que le sel cobaltique reste en dissolution avec une couleur rouge rose. On décante la liqueur limpide, et si, dans l'espace de vingt-quatre heures, elle ne dépose plus de sel niccolique, on l'évapore à siccité. Elle est alors exempte de nickel; mais le sel niccolique, qui est déposé, contient du cobalt, dont on peut le débarrasser par les procédés que j'ai fait connaître précédemment.

Si, au contraire, on s'est servi, pour séparer le nickel du cobalt, de la méthode de *Philips* (voyez page 625), on obtient, après la précipitation du nickel par la potasse caustique, le cobalt dissous dans la liqueur ammoniacale, que l'on évapore; l'oxyde cobaltique se dépose sous forme d'une poudre brune.

En réduisant l'oxyde cobaltique par du charbon en poudre, on obtient un régule chargé de carbone; afin d'éviter cet inconvénient, on emploie de préférence l'oxalate cobaltique, qui se trans-

forme, à une haute température, en gaz acide carbonique et en cobalt métallique; on couvre ce dernier de verre exempt de métal et réduit en poudre, et on le fond dans un creuset luté, et chauffé au rouge blanc. L'oxyde cobaltique peut aussi être réduit à l'aide du gaz hydrogène; le métal qu'on obtient ainsi est tout aussi pyrophorique que le nickel, surtout s'il renferme une terre, par exemple de l'alumine.

Le cobalt est d'un gris clair d'acier; poli, il a une teinte blanche comme l'argent. Sa cassure est à grain fin. Il est peu malléable à la chaleur rouge. Il est aussi difficile à fondre que le fer pur; il n'est pas volatil. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,10696; d'après *de la Rive et Marcel*, = 0,1172.

On n'est pas d'accord sur son poids spécifique: d'après *Tassaert*, il est de 8,538; d'après *Lampadius*, de 8,7; enfin j'ai trouvé 8,5131 le poids spécifique d'un morceau de cobalt pur et bien fondu. *Wielander* trouva le poids spécifique d'un régule de cobalt fondu, soigneusement purifié et retiré d'un minerai de Tunaberg, = 8,67998. Il est attiré par l'aimant, même lorsqu'il est exempt de fer; mais une très-petite quantité d'arsenic suffit pour lui faire perdre cette propriété. Par la touche avec un aimant, il acquiert et conserve une faible force magnétique, qui, d'après les expériences de *Pouillet*, n'est ni détruite ni diminuée par la chaleur blanche la plus intense. D'après une assertion de *Faraday*, il n'est nullement magnétique, lorsqu'il est parfaitement exempt de fer. Je n'ai rien constaté de semblable, et je présume que le cobalt dont s'était servi *Faraday* n'était pas tout à fait exempt d'arsenic; dans ce cas, en effet, il n'est nullement magnétique.

Le cobalt n'est attaqué ni par l'air ni par l'eau; mais, à la chaleur rouge, il s'oxyde avec lenteur, et, à une très-haute température, il s'enflamme et brûle avec une flamme rouge. Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent lentement, à l'aide de la chaleur, avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide nitrique le dissout avec une grande facilité; les dissolutions sont foncées, et d'une belle couleur rouge.

Le poids atomique du cobalt se rapproche tellement de celui du nickel, que la différence ne tient peut-être qu'à une erreur d'observation. Son atome, = Co, pèse 368,991.

Oxydes de cobalt. Nous ne connaissons encore d'une manière certaine que deux degrés d'oxydation.

1° *Oxyde cobaltique*. On l'obtient, soit en calcinant fortement le cobalt à l'air libre, soit en dissolvant ce métal dans l'acide nitrique ou dans l'acide chlorhydrique bouillant, et précipitant la dissolution par un carbonate alcalin. L'oxyde qui provient de la calcination du carbonate cobaltique précipité est d'un gris cendré, et celui qu'on obtient par la combustion du métal est bleu ou bleu grisâtre. Précipité par la potasse caustique de sa dissolution dans les acides, il est d'une belle couleur bleue; et quand le précipité est bouilli pendant quelque temps, il devient peu à peu violet, et quelquefois d'un rouge sale. D'après *Proust*, ce précipité rouge sale est de l'*hydrate cobaltique*; quand on le calcine dans une cornue, il donne de l'eau, et laisse l'oxyde avec sa couleur d'un gris cendré. Le précipité bleu, formé par la potasse caustique, est, suivant *Winckelblech*, un sel basique, qui a toujours la même couleur avec différents acides, mais qui n'a pas toujours le même excès de base. Par l'ébullition avec la potasse, on enlève l'acide qui reste.

L'oxyde cobaltique se dissout par la fusion dans les flux vitreux, et leur communique une très-belle couleur bleue, qui paraît violette à la lumière d'une bougie, et même rougeâtre quand l'oxyde est très-étendu. Pour colorer le verre, il suffit d'une si petite quantité d'oxyde, que certainement nulle matière colorante n'a autant d'intensité que celle-là. Par une trop grande quantité d'oxyde, le verre devient noir. Si l'on fait fondre de l'oxyde cobaltique avec du borax, et que l'on dissolve la masse vitreuse dans l'eau, à l'abri du contact de l'air, l'oxyde reste sous forme d'une masse bleue volumineuse. Si l'on chauffe l'oxyde avec du verre de borax sur un têt de porcelaine, il passe à un plus haut degré d'oxydation, et l'on obtient une masse noire, qui, mêlée avec de l'oxyde manganique, sert de couleur noire dans la peinture sur émail, et qui, calcinée jusqu'au rouge cerise, repasse à l'état de verre bleu.

L'oxyde cobaltique se combine avec les alcalis, et peut-être même avec les terres. Fondu avec la potasse caustique, il s'y dissout et lui communique une couleur bleue; sa dissolution est décomposée par l'eau et par l'air libre: dans le premier cas, il se précipite de l'oxyde; dans le deuxième, du suroxyde. L'ammoniaque caustique et le carbonate ammonique dissolvent l'oxyde cobaltique, en prenant une couleur rouge. Cette couleur est assez belle, si l'oxyde

cobaltique est pur ; la teinte se change plus ou moins en pourpre sale, et peut même devenir d'un brun noir, suivant que l'oxyde contient plus ou moins de nickel. La potasse caustique ne le précipite point de cette dissolution. Il est probable que l'oxyde cobaltique, de même que l'oxyde niccolique, a tant d'affinité pour d'autres bases salifiables, que l'ammoniaque ne dissout pas tout l'oxyde cobaltique contenu dans ces composés.

Les combinaisons les plus remarquables que forme l'oxyde cobaltique avec les bases sont celles qui résultent de son union avec la magnésie, l'alumine et l'oxyde zincique. Si l'on verse du nitrate cobaltique sur la *magnésie*, qu'on sèche et qu'on calcine celle-ci, elle prend une teinte rose qui est faible, mais si caractéristique que, dans les essais au chalumeau, on reconnaît la présence de la magnésie dans les minéraux qui ne contiennent ni des oxydes métalliques ni de l'alumine, en triturant le minéral avec de l'eau, faisant tomber une goutte du mélange sur du charbon, desséchant la matière, et y ajoutant un peu de nitrate cobaltique, desséchant de nouveau, et faisant fortement rougir le mélange. Après le refroidissement, la masse est toujours d'un rouge pâle, plus ou moins prononcé, suivant qu'elle contient plus ou moins de magnésie. Si on parvient à la fondre, la couleur acquiert plus d'intensité encore. On obtient la combinaison de l'oxyde cobaltique avec l'*alumine*, en mêlant un sel d'alumine exempt de fer, par exemple de l'alun de Rome avec une dissolution de cobalt parfaitement pure, précipitant la liqueur par un alcali, lavant le précipité avec soin, le desséchant et le calcinant fortement. On obtient ainsi une belle poudre bleue, que l'on peut comparer à l'outremer pour la pureté de la teinte, et à laquelle on donne plus ou moins d'intensité, en y faisant entrer des proportions diverses de cobalt. Mais, pour que cette couleur soit parfaite, il est nécessaire que les matières qui servent à sa préparation soient entièrement exemptes de fer et de nickel. On peut aussi l'obtenir en versant du nitrate cobaltique sur de l'alumine déjà précipitée, faisant dessécher le mélange et calcinant le résidu. La couleur bleue de ce produit peut servir à reconnaître l'alumine au chalumeau, et à découvrir la présence de cette terre dans des minéraux qui ne contiennent point d'oxydes métalliques. La masse devient bleue par la calcination ; mais il faut prendre garde qu'elle n'entre en fusion, car alors elle bleuirait, même quand elle ne contiendrait point d'alu-

mine. Cette couleur bleue a été découverte par *Gahn*, ainsi que l'emploi de l'oxyde cobaltique, comme réactif dans les essais au chalumeau. Au jour, elle peut remplacer l'outremer; mais, à la lumière du feu, elle a une teinte violette comme tous les bleus de cobalt. On prépare la combinaison de l'oxyde cobaltique avec l'oxyde zincique, de la même manière que celle avec l'alumine; sauf qu'on emploie, à la place d'un sel aluminique, un sel zincique exempt de fer. Après avoir été calcinée, cette combinaison est d'un assez beau vert; elle a été découverte par *Rinmann*, et a reçu, pour cette raison, le nom de *vert de Rinmann*. On ne s'en sert pas, parce que sa beauté ne répond pas au prix élevé auquel elle revient.

D'après l'analyse de *Rothoff*, l'oxyde cobaltique a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Cobalt.....	78,68	1
Oxygène.....	21,32	1

Poids atomique, = 468,991; formule, = CoO ou $\dot{\text{Co}}$. L'hydrate renferme 80,656 pour cent d'oxyde, et 19,344 pour cent d'eau, = $\dot{\text{HCo}}$. Les combinaisons de l'oxyde cobaltique avec les acides sont en général rouges, lorsqu'elles contiennent de l'eau, et bleues, lorsqu'elles sont anhydres.

2. Le *suroxyde de cobalt* s'obtient, d'après *Winckelblech*, à l'état anhydre, lorsqu'on expose le cobalt métallique (réduit par le gaz hydrogène à une douce chaleur) à la température rouge commençante, et qu'on l'y maintient jusqu'à ce qu'il n'augmente plus de poids, ou lorsqu'on fait fondre le nitrate cobaltique à une douce chaleur, jusqu'à ce que l'acide nitrique soit chassé, et le résidu solidifié en une masse d'un gris acier. On réduit cette masse en poudre, et on la calcine de nouveau, pour éliminer les dernières traces des éléments de l'acide nitrique. Par la voie humide, on obtient le *suroxyde de cobalt* à l'état d'hydrate, en précipitant un sel de cobalt par un mélange de chlorite potassique et de potasse caustique, ou en faisant digérer l'oxyde cobaltique récemment précipité avec une solution de chlorite sodique. Après la dessiccation, il forme une masse noire, agglutinée, d'une cassure vitreuse. A l'état de poudre, il ressemble à la terre d'ombre. L'eau peut en être expulsée à une douce chaleur, sans que le *suroxyde* change d'aspect. On le rencontre quelquefois dans le règne

minéral, sous le nom de *noir de cobalt*. Par la calcination, il se décompose avec dégagement d'oxygène et d'eau, et laisse, d'après *Hess*, un composé intermédiaire d'oxyde et de suroxyde, qui va être décrit; par une forte chaleur rouge, il se réduit en oxyde cobaltique. D'après *Becquerel*, on obtient le suroxyde cristallisé en tables carrées, en maintenant l'oxyde cobaltique pendant longtemps en fusion avec de l'hydrate potassique, laissant la masse refroidir lentement, et l'épuisant par de l'eau.

Le suroxyde de cobalt a les propriétés d'une base salifiable, et peut être combiné avec les acides; mais les composés qu'il forme sont peu stables: ils ne tardent pas à dégager de l'oxygène, et laissent un sel d'oxyde cobaltique en dissolution. Les acides sulfurique, nitrique et phosphorique, dissolvent l'hydrate de suroxyde avec une coloration brune; l'acide chlorhydrique donne naissance à un chlorure brun, soluble dans l'eau; mais la lumière et la chaleur y déterminent aussitôt un commencement de décomposition: il se dégage de l'oxygène et du chlore. L'acide oxalique le dissout avec dégagement de gaz acide carbonique, pour former un sel double vert d'oxyde et de suroxyde. L'acide acétique en est le meilleur dissolvant: il dissout l'hydrate lentement, mais complètement, en un liquide brun foncé, qui supporte l'ébullition sans se décomposer, et qui a une puissance tinctoriale telle que quelques gouttes suffisent pour communiquer à une bouteille d'eau une couleur jaune. Exposé à l'influence de la lumière du soleil, cette dissolution se transforme rapidement en sel d'oxyde. La potasse caustique y précipite de nouveau l'hydrate de suroxyde. Le phosphate et l'arséniate de soude y forment des précipités bruns. L'hydrate de suroxyde est, au contraire, décomposé par les acides formique, tartrique, citrique, racémique, etc.; l'oxyde cobaltique se combine ensuite avec la partie non décomposée de l'acide. L'hydrate de suroxyde n'est pas altéré par l'ammoniaque, tandis qu'il est dissous en vert, et avec dégagement d'acide carbonique, par l'oxalate ammonique. Nous n'avons aucune donnée sur la propriété qu'aurait le suroxyde de cobalt de se combiner avec les bases; il est cependant probable qu'il ressemble, sous ce rapport, au suroxyde de nickel.

Winckelblech, qui examina le premier les rapports du suroxyde de cobalt, proposa d'appeler ce dernier *oxyde cobaltique*, et de réserver à l'oxyde inférieur le nom d'*oxyde cobalteux*. Ceci est en

harmonie avec la nomenclature employée pour les oxydes de manganèse et de fer. Il ne faut pas cependant se hâter de transporter le nom d'un corps bien connu à un autre; il faudrait alors appliquer aussi la même réforme à la nomenclature des oxydes de nickel. Pour éviter cet inconvénient, j'ai conservé l'ancienne dénomination. J'ai pensé, d'ailleurs, qu'il ne valait pas la peine d'introduire des changements dans une nomenclature qui subira sans doute, avec le temps, une refonte totale.

Le suroxyde de cobalt se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cobalt.	71,098	2
Oxygène.	28,912	3

Poids atomique, = 1037,983 ; formule, = CoO^3 ou $\ddot{\text{C}}\text{o}$. L'hydrate se compose de 75,466 pour cent de suroxyde, et de 24,534 pour cent d'eau, = $\text{H}\ddot{\text{C}}\text{o}$.

Composés d'oxyde et de suroxyde de cobalt. Le suroxyde, chauffé à une forte chaleur rouge, perd de l'oxygène, et laisse, d'après *Winckelblech*, une poudre d'un noir velours, dans laquelle 100 parties de cobalt se trouvent combinées avec 32 parties d'oxygène, = $\text{Co} + \ddot{\text{C}}\text{o}$. Lorsqu'on maintient cette poudre au rouge sombre jusqu'à ce qu'elle n'augmente plus de poids, elle absorbe de nouveau de l'oxygène, pour fournir un oxyde dans lequel 100 parties de cobalt sont unies à 36,2 parties d'oxygène, = $\text{Co} + \ddot{\text{C}}\text{o}$. Ce composé produit, avec l'acide oxalique, un sel, sans qu'il y ait dégagement d'acide carbonique. Exposé à la chaleur blanche, le composé d'oxyde et de suroxyde ne laisse que de l'oxyde cobaltique. Il se forme un produit semblable, dont la composition n'a pas été examinée de plus près, lorsqu'on expose au contact de l'air l'oxyde cobaltique humide récemment précipité; celui-ci se colore peu à peu en vert pâle, et, s'il n'a pas été préalablement chauffé, il conserve cette couleur après la dessiccation. Les sels basiques bleus éprouvent ce changement plus vite que l'hydrate, qui, par une dessiccation rapide, peut être en général conservé intact; et, après cette opération, il reste parfaitement intact. On obtient le même oxyde vert en ajoutant une solution cobaltique à de l'eau froide aérée, mêlée d'un peu de potasse caustique; mais il ne se forme pas, si l'eau a été préalablement dépouillée d'air par l'ébullition; il ne se sépare alors qu'un sel bleu basique.

Lorsqu'on traite un sel de cobalt, en vaisseaux clos, par de l'ammoniaque caustique, une partie de l'oxyde se dissout dans l'ammoniaque, et une autre partie reste à l'état de poudre bleue. La liqueur renferme en dissolution un sel double d'oxyde. Au contact de l'air, l'oxyde se dissout peu à peu en se suroxydant, et le liquide prend une couleur plus foncée. Si l'on se sert pour cela du nitrate cobaltique, on parvient à obtenir un sel ammoniacal cristallisé, qui est un composé de nitrate cobaltique et d'oxyde d'ammoniaque; on croyait qu'il contenait aussi une combinaison d'oxyde d'ammonium avec un acide cobaltique. On a longtemps supposé l'existence d'un acide cobaltique, analogue aux acides ferrique et manganique; mais, malgré cette analogie, on n'a pas encore réussi à le préparer. Pendant la fusion de l'oxyde cobaltique avec le nitre ou avec un mélange d'hydrate et de chlorate potassiques, il ne se produit pas de cobaltate; l'oxyde ne s'élève qu'à l'état de suroxyde de cobalt.

Le *nitru*re de cobalt s'obtient, d'après *Schrötter*, de la même manière que le nitru

1. *Sulfure de cobalt.* La combinaison du soufre et du cobalt est accompagnée d'un dégagement de lumière, et le sulfure qui en résulte entre en fusion à la chaleur qui se développe. Il est d'un jaune gris, doué de l'éclat métallique et cristallin. On obtient la même combinaison quand on chauffe au rouge un mélange d'oxyde cobaltique et de soufre, ou d'oxyde cobaltique, de soufre et de potasse. Dans le dernier cas, le sulfure ressemble au graphite. Pour préparer le sulfure cobaltique par la voie humide, on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans la dissolution d'un sel cobaltique neutre; quand la liqueur est devenue acide jusqu'à un certain point, la précipitation s'arrête. Par conséquent, lorsqu'on ajoute de l'acide à une dissolution de cobalt, ce métal n'est pas précipité; on peut le séparer par ce moyen des métaux dont les dissolutions acides sont précipitées par le gaz sulfide hydrique. Si l'on opère sur de l'acétate cobaltique en dissolution étendue, la plus grande partie du métal est précipitée. On obtient le même sulfure en mêlant les sels cobaltiques avec un sulfhydrate: il se forme un précipité noir, qui n'est pas soluble dans un excès de précipitant. Lorsqu'on fait digérer le sulfure cobaltique avec de l'hydrate potassique, il se produit une dissolution brune.

Le sulfure cobaltique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cobalt.....	64,72	1
Soufre.....	35,28	1

Poids atomique, = 570,156; formule, = CoS ou $\dot{\text{C}}\text{o}$.

Arfvedson a trouvé que, quand on fait passer du gaz hydrogène sur du sulfate cobaltique chauffé au rouge, ce sel se décompose: il se forme de l'eau et du gaz acide sulfureux, et il reste une combinaison d'oxyde et de sulfure cobaltiques, sur laquelle le gaz hydrogène n'exerce plus d'action. Dans cet oxysulfure, le cobalt est partagé également entre le soufre et l'oxygène; les acides en dissolvent l'oxyde cobaltique, et laissent le sulfure, qui n'est attaqué que par l'acide chlorhydrique concentré, et seulement avec lenteur.

L'oxysulfure se compose de 45,132 pour cent d'oxyde cobaltique, et de 54,868 pour cent de sulfure de cobalt, = $\dot{\text{C}}\text{o} + \dot{\text{C}}\text{o}$.

2. Le *sesquisulfure de cobalt* s'obtient quand on fait arriver du gaz sulfide hydrique dans une solution d'acétate de suroxyde de cobalt, ou mieux encore quand on chauffe le suroxyde de cobalt dans un courant de gaz sulfide hydrique, en ayant soin de ne pas élever la chaleur jusqu'au rouge. Il est d'un gris foncé. On le rencontre dans le règne minéral.

Le sesquisulfure de cobalt se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cobalt.....	55	2
Soufre.....	45	3

Poids atomique, = 1341,748; formule, = Co^2S^3 ou $\dot{\text{C}}\text{o}$.

On obtient, suivant *Arfvedson*, une combinaison de sulfure avec le sesquisulfure, lorsqu'on chauffe doucement l'oxysulfure de cobalt dans un courant de gaz sulfide hydrique; il se forme de l'eau, et une petite quantité de soufre du gaz sulfide hydrique est absorbée; mais cette quantité n'est pas assez grande pour convertir le tout en sesquisulfure. La combinaison ainsi obtenue ressemble, par son aspect, au sesquisulfure. On n'en a pas encore déterminé exactement la composition.

3. *Bisulfure de cobalt*. D'après *Setterberg*, on l'obtient quand on mêle du carbonate cobaltique avec une fois et demie son poids de soufre, et qu'on chauffe lentement le mélange dans une cornue de verre; il se dégage du gaz acide carbonique, du gaz acide sulfureux et de l'eau. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne distille plus

de soufre, avec la précaution de ne pas élever la chaleur jusqu'au rouge, parce que la combinaison serait détruite. Le bisulfure de cobalt ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre noire, privée de tout éclat. Aucun acide ne l'attaque, si l'on excepte l'acide nitrique et l'eau régale; il n'est pas dissous par les alcalis caustiques. Si l'acide chlorhydrique ou la dissolution de potasse caustique lui enlèvent quelque chose, c'est parce qu'il contient en mélange une certaine quantité de sulfure cobaltique. Quand on traite le sesquisulfure de cobalt par l'acide chlorhydrique, une partie du sulfure se dissout avec dégagement de gaz sulfure hydrique, et il reste du bisulfure de cobalt. Si on lave bien ce dernier quelques instants après qu'il vient d'être préparé, et qu'on le fasse sécher, il devient acide pendant la dessiccation, comme le sulfate platinique, et se convertit partiellement en acide sulfurique et en sulfate cobaltique.

D'après une analyse de *Setterberg*, le bisulfure de cobalt se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Cobalt.....	47,847	1
Soufre.....	52,153	2

Poids atomique, = 771,321; formule, = CoS^2 ou $\dot{\text{C}}\text{o}$.

Phosphure de cobalt. On l'obtient par le procédé ordinaire; il est très-fusible, d'un blanc bleuâtre et cassant; il se ternit à l'air, et contient, dit-on, 0,06 de phosphore. D'après les expériences de *H. Rose*, on obtient des combinaisons déterminées en faisant chauffer le chlorure de cobalt dans une atmosphère de gaz phosphure hydrique, ou le sousphosphate cobaltique dans une atmosphère de gaz hydrogène. L'une et l'autre ont pour formule $\text{Co}^3 \text{P}$, mais elles présentent les mêmes différences que les phosphures correspondants du nickel.

Alliages de cobalt. Le sélénium s'unit au cobalt avec dégagement de lumière; il en résulte une masse fondue, d'un gris foncé, douée de l'éclat métallique, et d'une cassure lamelleuse.

L'arsenic et le cobalt s'allient facilement. L'arséniure de cobalt constitue le minerai de cobalt le plus répandu, le *speiskobalt*. Tantôt il est en masse compacte, tantôt il se trouve en cristaux, qui sont le cube et les dérivés du cube. Représenté par la formule CoAs , et quelquefois par $\text{Co}^3 \text{As}^3$, il contient environ 74 pour cent d'arsenic. Distillé dans des vaisseaux clos, il

est décomposé; une partie de l'arsenic se sublime, et il reste du cobalt moins chargé d'arsenic, qui se fond, à une température élevée, en une masse blanche, cassante, nullement magnétique. — Le minerai de cobalt, connu sous le nom de *glanzkobalt*, est d'un bleu argentin, avec une teinte rougeâtre; il a beaucoup d'éclat, et appartient au système cristallin régulier: c'est une combinaison de cobalt, de soufre et d'arsenic, dans les proportions indiquées par la formule $\text{CoS}^2 + \text{CoAs}^2$, qui exprime probablement la manière dont ces éléments sont combinés. Sur 100 parties, il contient 35,48 parties de cobalt, 45,19 parties d'arsenic, et 19,33 parties de soufre. Dans l'arséniure de cobalt naturel, le cobalt est plus ou moins complètement remplacé par le fer ou le nickel. C'est surtout le nickel qui diminue la valeur des minerais de cobalt. L'absence presque complète de ce métal dans le cobalt gris de Tunaberg rend ce minerai préférable à tous les autres minerais de cobalt.

Le cobalt forme avec l'*antimoine* un alliage cassant.

J'ai déjà parlé des combinaisons du cobalt avec les métaux nobles.

Le *mercure* s'unit au cobalt; on obtient un amalgame d'après la méthode qui a été indiquée pour la préparation de l'amalgame de nickel. Suffisamment saturé, il est dur et d'un gris foncé.

On ne parvient pas facilement à l'unir au *zinc*; quelques chimistes prétendent même qu'il est impossible d'allier ces deux métaux.

Avec l'*étain*, il donne un alliage blanc bleuâtre, un peu ductile.

On n'a pu le combiner avec le *bismuth*.

Il s'allie difficilement au *plomb*; et, après avoir fondu le mélange des deux métaux, on trouve que ces derniers forment deux couches distinctes, contenant chacune une faible quantité de l'autre métal. *Gmelin* dit qu'il est parvenu à les allier en toutes proportions, en mettant des disques de plomb dans un creuset, les saupoudrant de cobalt, puis de charbon. Ces alliages conservent en général les caractères du métal qui prédomine, mais ils sont tous peu malléables, et plus durs que le plomb.

L'usage unique mais considérable du cobalt repose sur la propriété tinctoriale bleue de son oxyde. C'est une des couleurs les plus importantes pour la peinture sur porcelaine et l'émail. Le cobalt sert à la préparation du beau bleu de cobalt pour la peinture à l'huile, et à la fabrication du verre bleu. Mais la plus grande partie du

cobalt est employée à la fabrication du *smalt*, matière colorante bleue, dont on fait usage pour bleuir l'amidon dans le blanchissage, pour le bleuissement du papier, pour la peinture des chambres, etc. Le *smalt* est du verre commun, coloré en bleu par du minéral de cobalt grillé (oxyde cobaltique); le verre employé à cet effet est d'abord broyé, puis moulu entre des pierres de granit, et mis en suspension dans l'eau. Cette couleur a un très-grand nombre de nuances, qu'on distingue entre elles par des signes particuliers. Le papier, privé de sa couleur jaunâtre par le moyen du *smalt*, use d'ordinaire bientôt les plumes à écrire, et répand, par le grillage, une odeur d'arsenic. Les minerais de cobalt, ainsi qu'un mélange de mine de cobalt grillée et de sable (connu sous le nom de *safré*), humecté d'eau et entassé dans des barils, sont aussi un objet de commerce.

17. *Fer* (ferrum).

Le fer est le métal le plus remarquable; il est connu de toute antiquité, et il a marché pas à pas avec la civilisation, dont il est presque une condition indispensable par ses nombreuses applications. Il est répandu dans toute la nature. On le trouve dans le règne animal et végétal, et il existe très-peu de minéraux qui n'en contiennent plus ou moins.

On rencontre rarement le fer à l'état métallique, et presque tout le fer natif qu'on trouve dans la nature est renfermé dans des pierres météoriques; tantôt il forme la masse entière de ces aréolithes, tantôt il y est seulement incrusté. Cependant on prétend qu'il a été découvert aux États-Unis, non loin de Canaan, dans du schiste chloiteux, un filon large de six centimètres, et rempli de fer natif. A ce qu'il paraît, ce fer est traversé par des feuilles de graphite, et bordé des deux côtés de graphite. Son poids spécifique varie de 5,95 à 6,71. Quand on le dissout, il laisse 0,06 à 0,07 de graphite; il contient çà et là des morceaux de quartz, mais paraît être exempt de tout autre métal. En outre, on trouve dans l'Oural une espèce de fer natif qui accompagne le platine, ainsi que je l'ai déjà dit à l'article de ce dernier métal.

Le plus ordinairement on trouve le fer à l'état d'oxyde ou de sulfure. Les minéraux qui contiennent du fer en quantité assez grande, et dans un état tel qu'on puisse avec avantage l'extraire

et le purifier, sont appelés *minerais de fer*; il y en a de différentes espèces, et la qualité de fer qu'ils fournissent varie suivant qu'ils sont eux-mêmes plus ou moins exempts d'autres métaux, de soufre et de phosphore. Les meilleurs minerais de fer se rencontrent dans les terrains primitifs, où ils forment ordinairement des couches très-puissantes. Ce sont les minerais de cette espèce qu'on exploite généralement en Suède; savoir :

1^o Le *fer magnétique*, qui tantôt lui-même joue le rôle d'un aimant, tantôt est seulement attiré par lui. Ces minerais sont d'un gris noirâtre, plus ou moins brillants, et donnent par la trituration une poudre noire, qu'attire l'aimant. Ils ne sont pas formés, comme on l'a cru généralement, d'oxyde ferreux; mais ils résultent d'une combinaison d'oxyde ferreux et d'oxyde ferrique, dans laquelle ce dernier est prédominant. L'acide chlorhydrique les dissout, en prenant une couleur jaune rougeâtre foncée, qui tire un peu sur le vert.

2^o Le *fer oligiste* (*Eisenglantz*), tantôt en morceaux cristallisés, brillants, durs et d'un gris d'acier, tantôt en écailles, qui sont réduites par la trituration en une poudre rouge. C'est ordinairement de l'oxyde ferrique pur; cependant il est rare de le trouver tellement exempt d'oxyde ferreux, qu'il n'exerce aucune action sur l'aiguille aimantée.

Les principaux minerais de fer, qu'on rencontre dans d'autres pays, sont :

1^o Le *fer oxydé rouge* (*Rotheisenstein*), qui forme une variété moins dense de l'oxyde ferrique. Sa couleur est rouge ou rouge brunâtre. Tantôt il est friable, et tache les corps avec lesquels on le met en contact; tantôt il se présente en rognons plus compactes, d'une texture fibreuse et concentrique (hématine).

2^o Le *fer oxydé brun* (*Brauneisenstein*), qui est de l'hydrate ferrique. Les espèces les plus pures forment souvent des rognons bruns à texture fibreuse, ou des masses compactes, brunes, et d'une cassure éclatante et lisse. Ordinairement l'hydrate ferrique est mêlé avec des quantités plus ou moins grandes d'argile; on l'appelle alors *mine de fer argileuse* (*Thoneisenstein*), brune ou jaune.

3^o On trouve dans les terrains d'alluvion, dans les marais, les prairies, etc., un minerai de fer limoneux (*Raseneisenstein*) sous forme de masses compactes, poreuses, jaunes ou d'un jaune bru-

nâtre ; c'est un hydrate d'oxyde ferrique, souillé de mélanges étrangers, et notamment de phosphate ferrique, et combiné en partie avec de l'acide crénique et de l'acide humique.

4° Le *fer spathique* ; il se présente en filons, et est blanc, jaunâtre ou brunâtre. Il est cristallin, et consiste en carbonate ferreux.

5° Les terrains plus modernes, surtout ceux de formation secondaire et tertiaire, contiennent des masses considérables de minerais de fer, dans lesquels une argile, pénétrée de carbonate ferreux, d'hydrate ferrique et de silicate ferreux, accompagne les couches de houille, et fournit les matériaux nécessaires à la fabrication d'une immense quantité de fer, surtout en Angleterre. Mais le fer qu'on a extrait des minerais provenant des terrains modernes est toujours de qualité inférieure. Or, comme les minerais de fer de formation primitive appartiennent à la Suède, à la Norwége et à la Russie, tandis que ceux de formation récente sont les plus répandus dans les autres pays de l'Europe, les fers fabriqués dans le Nord sont préférés de beaucoup à tous les autres.

Les terrains volcaniques produisent aussi un minerai de fer, qui donne une grande quantité de bon fer. Il a l'aspect d'un sable noir, qui consiste en titanate ferreux ; mais il n'y a qu'un petit nombre de localités qui en contiennent une assez grande quantité pour qu'on puisse s'en servir dans l'exploitation du fer.

Voici comment on procède pour extraire le fer de ses minerais. On commence par griller ceux-ci, puis on mêle plusieurs de ces minerais ensemble, suivant qu'on a trouvé par expérience qu'un pareil mélange est plus fusible, et donne un meilleur fer ; cet assortiment des minerais est souvent d'une haute importance, soit par rapport à la quantité de fer que l'on peut extraire, dans un temps déterminé, des matériaux qu'on exploite, soit par rapport à sa qualité. Pour assortir les minerais de fer d'une manière convenable, il faudrait avoir une connaissance assez exacte de leur composition et des corps qui constituent leurs gangues. Mais, jusqu'à présent, ce sujet a peu excité l'attention des savants ; cependant l'exploitation du fer aurait certainement gagné beaucoup, si l'on avait soumis les minerais ferrifères à des recherches analytiques aussi exactes que celles qu'on a faites, souvent par simple curiosité, de la plupart des autres minéraux. Comme les intérêts

économiques dirigent rarement le véritable savant, parce qu'il n'y participe presque jamais, on peut attendre peu de lui sous ce rapport; mais nous avons lieu d'espérer que d'habiles maîtres de forges trouveront utile à leurs propres intérêts de consacrer une partie de leur temps à des recherches de ce genre.

On ajoute de la pierre calcaire à l'assortiment des minerais, tant dans la vue d'avoir un fondant, c'est-à-dire de vitrifier, sous forme de scories, les minéraux étrangers qui sont contenus dans le minerai, et qui empêcheraient la réunion du fer réduit, que pour séparer diverses matières qui pourraient nuire à la qualité du fer. On dispose le mélange par couches, avec du charbon, dans un haut fourneau. Sous ce nom, on désigne un grand fourneau de fusion, dont la forme intérieure représente celle de deux creusets superposés, d'égale grandeur, renversés l'un sur l'autre, et dont le supérieur n'a point de fond. C'est à la partie inférieure du fourneau que s'effectue, à proprement parler, la fusion; c'est là que s'accumule le métal fondu, ainsi que les scories. Au fond de ce foyer est pratiquée latéralement une ouverture, qui permet au fer fondu de s'écouler; pendant l'opération, cette ouverture est bouchée avec du sable. Un peu au-dessus de cet espace, on ménage une autre ouverture, par laquelle passent les tuyères des soufflets. Le haut fourneau est chauffé lentement, afin d'éviter qu'une élévation trop rapide de la température ne le fasse éclater; et quand il a atteint la chaleur convenable, on y introduit le mélange des minerais, alternativement avec des couches de charbon; après quoi on fait fonctionner les soufflets sans interruption. La masse s'affaisse à mesure que le charbon brûle; on remplit alors le vide par de nouvelles couches de minerai et de charbon, qu'on introduit par le haut du fourneau. Ordinairement on continue ainsi dans les districts de la Suède, qui possèdent des mines de fer, depuis Noël jusqu'en été; et, pendant ce temps, chaque haut fourneau est dans une activité constante jour et nuit. Pour entretenir d'une manière avantageuse la marche de l'opération, il faut plus d'expérience que de connaissances théoriques; car, par ces dernières, on n'a encore rien pu déterminer *à priori*. La réduction du fer s'opère déjà par le gaz oxyde carbonique, près de la sortie de ce gaz par l'ouverture supérieure du haut fourneau, où le minerai est encore loin de se fondre. Plus bas, où la chaleur est plus forte, le fer entre en fusion en se combinant avec du charbon; ce dernier réduit en

même temps une plus ou moins grande proportion des autres corps réductibles que contenait le minerai, tels que le soufre, le phosphore, le silicium, le magnésium, le manganèse, etc. Le charbon rend le fer plus fusible qu'il ne l'est à l'état de pureté, mais il lui fait perdre sa ductilité. La chaux, et les minéraux terreux qui constituent la gangue de la mine, se fondent en un verre opaque, appelé *laitier*. Ce verre coule avec le fer fondu jusqu'au sol du fourneau, où ils se séparent en deux couches, dont la supérieure est composée de laitier, qui garantit l'inférieure (le fer fondu) de l'influence de l'air. Le laitier produit souvent des combinaisons cristallisées, qui ressemblent tellement à celles qu'on trouve dans le règne minéral, qu'on ne peut s'empêcher de conjecturer que la formation de ces dernières a été aussi le résultat de la fusion des substances minérales. Les combinaisons qu'on trouve le plus habituellement cristallisées dans les scories des hauts fourneaux sont, d'après *Mitscherlich*, des bisilicates (1) calcique et magnésique, quelquefois avec des traces de bisilicate ferreux; ils ont absolument la même forme cristalline que le pyroxène. Plus la réduction du fer est complète, moins aussi le laitier contient de fer; et il est présumable qu'avec le temps, et lorsqu'on aura mieux étudié la nature du laitier, on sera plus à même que ne le sont aujourd'hui les maîtres de forges, de régler l'assortiment des minerais, et de s'assurer ainsi le résultat le plus favorable qu'on puisse obtenir. Le laitier s'assemble en quantité bien plus grande que le fer réduit; c'est pourquoi il faut le faire écouler de temps à autre par une ouverture. Lorsque le fer fondu remplit l'espace qui lui est destiné sur le sol du fourneau, on perce l'ouverture bouchée de sable; le fer coule dans des rigoles de sable pratiquées dans le sol, où il se solidifie et forme des *gueuses*. On l'appelle alors *fonte* ou *fer cru*.

La fonte est un mélange de substances réduites, dont la masse principale consiste en fer combiné avec du carbone; les proportions de ce dernier varient beaucoup, et exercent une grande influence sur l'aspect et sur les propriétés de la fonte. Pour rendre ce fer malléable, il est nécessaire d'éliminer par la combustion le carbone, ainsi que tous les corps métalliques qu'il peut contenir.

(1) J'entends par bisilicate un silicate dans lequel l'oxygène de l'acide silicique est double de celui de la base.

Cette opération est exécutée dans des fourneaux particuliers, où le fer cru est fondu sous une couche de charbon et de scories (obtenues dans des opérations précédentes), pendant que l'air qui provient des soufflets agit sur la matière. Les scories ainsi employées se forment par la combustion du fer; l'acide silicique, tant celui qui est contenu dans les cendres des charbons brûlés que celui qui se forme par l'oxydation du siliciure de fer, produit avec l'oxyde ferreux un silicate fusible, dans lequel l'oxyde ferreux contient tantôt autant d'oxygène que l'acide silicique, tantôt davantage. Le fer s'oxyde en même temps que le charbon, et l'on a soin de brasser la masse, afin que les scories se mêlent avec le fer fondu. Quand la masse est arrivée à une certaine température, le carbone de la fonte se transforme en gaz oxyde carbonique, aux dépens de l'oxygène contenu dans les scories qui se trouvent mêlées à la fonte, et la masse fondue entre dans une espèce d'ébullition; les bulles qui s'en dégagent brûlent à la surface du fer, de sorte que celui-ci est recouvert de flammes étincelantes. La masse de fer devient peu à peu moins fluide, et semblable à une sorte de bouillie; elle finit par se solidifier quand la plus grande partie du charbon a été brûlée, et qu'il ne reste plus que du fer. Cette opération est connue sous le nom d'*affinage*, et la masse de fer refroidie reçoit le nom de *fer affiné*. En Suède, on appelle cette méthode de préparer du fer ductile, *affinage allemand*.

Une autre méthode de brûler le carbone de la fonte constitue l'affinage wallon, dont on se sert dans les forges d'une partie de la province Upland, où l'on exploite les mines de fer de Dannemora. Par ce procédé, on fond une moindre quantité de fer à la fois, le charbon de la fonte brûle aux dépens de l'air, on consomme plus de combustible, et, en outre, il se brûle plus de fer; mais, en revanche, le métal est moins sujet à contenir des scories et des corps étrangers, et devient plus homogène.

Le fer affiné est retiré du fourneau, et forgé sous de gros marteaux mis en mouvement par l'eau ou par des machines à vapeur. Chaque coup de marteau exprime une grande quantité des scories mécaniquement mêlées avec la masse, aux dépens desquelles le charbon contenu dans la fonte s'est brûlé. Dès que les parties métalliques adhèrent suffisamment les unes aux autres, et que les scories sont entièrement expulsées par ce travail, on

forge le fer en barres de différentes dimensions. Il est alors versé dans le commerce sous le nom de *fer en barres*.

Tel est le procédé usité en Suède pour fabriquer le fer en barres. En Angleterre, faute de charbon de bois, on ne peut se servir que de houilles ; mais les mélanges étrangers, surtout le soufre, donneraient, par l'affinage avec la houille, un fer impropre aux usages auxquels on le destine ; on a donc dû songer à un autre mode de raffinage. C'est ce qui a donné naissance à l'invention d'un procédé particulier qui est actuellement employé, avec beaucoup d'avantages, non-seulement en Angleterre, mais dans d'autres pays encore. Ce procédé est appelé *Cort's puddling process*, d'après le nom de l'inventeur. Il consiste à refondre le fer cru pour le débarrasser d'une partie du charbon ; après quoi on le réduit, dans une espèce de fourneau à réverbère, en un état demi-fondu, pâteux ; et la masse est, comme pour l'affinage ordinaire, retournée, divisée et pétrie avec des ringards, jusqu'à ce que tout le charbon et les autres substances étrangères soient oxydés, et que le fer se trouve affiné. On passe le fer, ainsi affiné et réuni en morceaux compactes, d'abord sous un gros marteau, pour le réduire en des masses carrées ; puis on met celles-ci, au rouge blanc, dans des cylindres cannelés, qui le compriment et le réduisent en barres. On coupe ces barres, on en réunit les fragments en les brasant, et on repasse la masse entre des cylindres, pour la réduire de nouveau en barres. Par cette opération, qui est répétée plusieurs fois, on parvient à se procurer un fer homogène, qui est très-mou, quoiqu'il ne soit pas entièrement privé de matières étrangères. Cette méthode, bien qu'elle semble, par la combustion, occasionner une perte notable de fer, est préférable au procédé d'affinage ordinaire, en ce que, dans un temps donné, elle exige moins de dépenses en combustibles, et donne une quantité incomparablement plus grande de fer en barres.

Il est facile de comprendre que le fer, préparé par l'une ou par l'autre de ces méthodes, n'est que dans un état approchant de la pureté parfaite. Le fer en barres le mieux préparé renferme encore près d'un demi pour cent de carbone, et environ un demi-millième de silicium. Cependant la présence de ce carbone ne doit pas être considérée comme un défaut : sans devenir cassant, le fer acquiert par là une certaine solidité, qu'il perd quand on

élimine le carbone; il ne reste alors qu'un métal, qui est beaucoup trop flexible et trop sujet à l'usure pour qu'on puisse l'employer avec le même avantage que le fer qui contient peu de carbone. Le fer en barres, provenant des minéraux manganésifères, renferme en outre une grande quantité de manganèse, qui cependant ne nuit en rien à la bonne qualité. Les minerais qui contiennent du soufre, du phosphore, de l'arsenic ou du cuivre, fournissent un fer qui a des défauts dont on ne peut le débarrasser complètement, quelque soin qu'on apporte à sa fabrication. En effet, ces corps ne peuvent pas être entièrement enlevés par l'action du feu, et l'affinité de la grande masse de fer les garantit de l'influence de l'air. Si le fer renferme du soufre, de l'arsenic ou du cuivre, il se brise en éclats, lorsqu'après l'avoir chauffé jusqu'au rouge on le soumet à l'action du marteau; on dit alors qu'il est *cassant à chaud* (*rothbrüchig*); quand il contient du phosphore, on peut bien le traiter à la chaleur rouge; mais il se brise quand on cherche à le ployer après le refroidissement: dans ce cas, il est dit *cassant à froid* (*kaltbrüchig*). On a reconnu que l'addition d'une certaine quantité de chaux et d'oxyde ferrique, pendant l'affinage, diminue considérablement ces défauts, qui proviennent ordinairement de la présence du soufre ou du phosphore. Dans ces derniers temps on a essayé d'y remédier, en mêlant, dans le haut fourneau, les minerais de mauvaise qualité, qui sont souvent très-riches, avec d'autres de diverses sortes; et on est parvenu à obtenir ainsi un fer qui était, jusqu'à un certain point, exempt de défaut.

Pour préparer, avec le fer en barres, un fer parfaitement pur, on mêle de la limaille de fer avec un $\frac{1}{5}$ de son poids d'oxyde ferrique; on introduit le mélange dans un creuset de Hesse; on le couvre avec du verre vert pulvérisé, ou, mieux encore, avec un verre qu'on a préparé soi-même avec des substances exemptes de métal; puis on lute le creuset, et on l'expose pendant une heure, dans une forge, à l'action d'un feu de coke, alimenté par un soufflet. On a cru pendant longtemps qu'il était impossible de fondre le fer parfaitement pur; mais, indépendamment des essais qui ont été faits par *M^r Kenzie* et par *Tiemann*, j'ai vu des régules bien fondus, pesant depuis un huitième jusqu'à un quart de kilogramme, que *Broling* avait fondus dans son laboratoire.

A cet état de pureté, le fer est d'un blanc qui se rapproche de celui de l'argent; il jouit d'une ténacité extrême, et a plus de

mollesse que le fer ordinaire en barres ; de sorte qu'il serait moins propre que ce dernier à différents usages. Sa cassure est écaillée, conchoïde, et parfois cristalline. Le fer peut, en effet, réellement cristalliser, et les formes qu'il prend appartiennent au système régulier, comme celles des métaux électropositifs en général. En cassant transversalement les barres de fer qui ont été exposées pendant longtemps à la chaleur rouge, comme, par exemple, certaines garnitures des hauts fourneaux, et dans lesquelles les molécules ont par conséquent eu le temps de se grouper régulièrement, on trouve assez souvent des parties saillantes de cristaux cubiques, d'où l'on peut parfois faire sortir des cubes réguliers par le clivage. C'est ainsi que *Woehler* a également trouvé des cristaux octaédriques de fer dans les cavités d'un gros cylindre de fonte. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,11379; d'après *Dulong* et *Petit*, = 0,1100.

Le poids spécifique du fer en barres, fondu par *Broling*, était de 7,8439. La densité du même fer, réduit en une lame très-mince, n'était plus que de 7,6, et de 7,75 après qu'on l'eut étirée en un fil carré d'un peu moins de 2 mill. de diamètre. Il semblerait que ces anomalies proviennent d'une répulsion entre la surface du fer et l'eau, puisque le poids spécifique allait en diminuant, à mesure que la surface du métal augmentait. Cependant la surface avait été purifiée, à l'aide de la potasse caustique, de toutes les substances étrangères qui pouvaient s'opposer à l'adhésion entre le métal et l'eau. Le phénomène pourrait donc être plutôt déduit de la dilatation que le fer éprouve par l'écroutissage, de telle sorte que la partie qui a été d'abord entre les cylindres est ensuite étirée dans le sens de la longueur, d'autant plus que la partie qui lui succède entre les cylindres offre plus de résistance.

Le bon fer ordinaire en barres est d'un gris clair; sa cassure est fibreuse et hérissée de pointes, et son poids spécifique de 7,7, terme moyen. Il a beaucoup de ténacité; mais celle-ci varie considérablement, suivant le degré de pureté des différentes espèces de fer. Un fil de $\frac{1}{2}$ millim. de diamètre exige, d'après *Sickingen*, un poids de 30 kilog. pour se rompre. Le fer se ramollit avant d'entrer en fusion, et, dans cet état, il peut être *brasé*. Les deux extrémités des barres de fer qu'on veut braser sont chauffées au rouge, et saupoudrées de sable fin : ce sable s'empare de l'oxyde ferrique qui se trouve à la surface du fer, et forme avec lui un verre qui recouvre

le métal, et qui se trouve ensuite expulsé lorsqu'après avoir rapproché les deux bouts, on les frappe à coups de marteau; les surfaces métalliques pures entrent alors en contact, et s'agglomèrent. — Le point de fusion du fer est à + 1587 degrés du pyromètre à registre de Daniell, comptés immédiatement sur le platine; cette température équivaut, d'après le calcul, à + 1530 degrés du thermomètre à air.

Le fer jouit, plus que tout autre corps, de la propriété d'être attiré par l'aimant; les autres métaux, à l'exception du nickel et du cobalt, sont si peu sensibles à l'action de l'aimant, qu'on peut regarder cette action comme nulle, comparativement à celle du fer. Le fer pur, et exempt de carbone, perd immédiatement sa polarité magnétique déjà à la température ordinaire de l'air. Une petite quantité de carbone la fixe pour quelque temps; et la quantité de carbone qui donne de l'acier fait persister la polarité, même à une température très-élevée. Cependant une chaleur rouge détruit en général la polarité, surtout lorsqu'on place l'axe magnétique de manière qu'il forme un angle droit avec le méridien magnétique. Les combinaisons du fer avec plusieurs autres corps, tels que l'oxygène, le carbone, le soufre ou le phosphore, ont aussi la propriété de participer au magnétisme, et de conserver la faculté d'agir comme des aimants. Mais il ne faut pas que, dans ses combinaisons, le métal se trouve uni à la plus grande proportion de ces corps, avec laquelle il soit susceptible de se combiner, parce qu'alors il perd jusqu'à la propriété d'être attiré par d'autres aimants.

Il est facile de réduire les oxydes de fer, soit au chalumeau, soit en les introduisant dans un tube de verre, dans lequel on fait ensuite passer un courant de gaz hydrogène; et il ne faut même pas pour cela une température très-élevée. C'est par ce dernier moyen qu'on obtient toujours le fer le plus pur, mais toujours sous forme de poudre. On pourrait regarder comme un fait contradictoire, de voir l'oxyde ferreux prendre naissance quand on fait rougir le métal dans un courant de vapeur d'eau, tandis que le gaz hydrogène réduit cet oxyde à la même température. Mais, d'après une loi découverte par *Berthollet*, la force de l'affinité dépend et du degré d'énergie de l'affinité même, et de la quantité du corps qui la met en jeu; ainsi, un courant de vapeur d'eau oxyde le fer, et un courant de gaz hydrogène le réduit, parce

que les produits de l'oxydation ou de la réduction sont continuellement enlevés, et ne contrariaient pas l'affinité de la masse qui succède. Les choses se passeraient tout autrement, si l'on opérait en vase clos, où le gaz ne serait point remplacé par du gaz nouveau. Alors l'oxydation ou la réduction serait toujours partielle, et s'arrêterait quand le gaz hydrogène et la vapeur d'eau d'une part, et le fer métallique ou oxydé de l'autre, se trouveraient dans un rapport tel qu'ils pussent se faire équilibre.

L'oxyde ferrique peut être réduit à 100° , quoique lentement, par le gaz hydrogène; entre $+ 250$ et 350° , la réduction est bien plus rapide. *G. Magnus*, qui fit voir que le fer peut, à une température aussi peu élevée, être rétabli à l'état métallique, constata en même temps que le fer, refroidi dans un courant de gaz hydrogène, s'enflamme spontanément et brûle au contact de l'air. Il trouva le même phénomène pour le nickel et le cobalt. *Magnus* crut trouver l'explication de ce fait singulier en admettant que le métal ainsi réduit, et dont les molécules ne se seraient pas rapprochées par cette température, a conservé les pores intacts des atomes de l'oxygène échappé, et qu'il exerce ici sur le gaz hydrogène la même action absorbante et condensante que les pores du charbon de bois; enfin que le fer, par le contact de l'air, agit sur l'hydrogène condensé à la manière du platine: l'hydrogène s'oxyderait ainsi avec production de chaleur qui enflamme le fer. Mais lorsque, dans le but d'empêcher la combustion et d'expulser en très-grande partie le gaz hydrogène, il projeta le fer réduit dans l'eau, il remarqua que le fer, après avoir décanté l'eau, s'enflamma pendant la dessiccation. Il entreprit ensuite d'expulser l'hydrogène du fer réduit, pendant le refroidissement, par un courant de gaz acide carbonique exempt d'air, et d'y laisser refroidir le métal. Le fer ainsi obtenu ne s'enflammait pas au contact de l'air. Il semblait suivre, de là, que le gaz hydrogène comprimé dans les pores du fer était effectivement la cause de la combustion. A l'appui de cette conclusion, il chauffa de l'oxalate ferreux dans une cornue, exactement à la température nécessaire pour changer l'acide oxalique en acide carbonique, aux dépens de l'oxyde ferreux: le fer resta à l'état métallique. L'expérience fut conduite de manière que le fer métallique pulvérisé ainsi formé devait se refroidir dans le gaz acide carbonique produit pendant la réduction. Mais ce fer s'enflamma également au con-

tact de l'air. L'opinion émise sur la cause de la combustibilité du fer n'était donc pas fondée. Pour expliquer ensuite comment le rapprochement des molécules du métal réduit à la chaleur rouge détermine la non-combustibilité de ce dernier à l'air, il se fonda sur l'expérience suivante: Lorsqu'on précipite les oxydes ferrique, cobaltique ou niccolique, mêlés de quelques centièmes d'alumine ou de glucyne, qu'on les réduit ensuite par le gaz hydrogène à une douce chaleur, et qu'on les laisse refroidir dans un courant de gaz hydrogène, on remarque que le métal, bien qu'il ait été calciné, conserve, après le refroidissement, la faculté de s'enflammer spontanément à l'air, attendu que les molécules de l'oxyde terreux, comblant les interstices, empêchent le contact réciproque des particules du fer, qui ne peuvent se rapprocher par la fusion. La combustibilité spontanée des métaux nommés repose sans doute sur un certain degré de division mécanique et de porosité; mais ce n'est pas là la cause fondamentale du phénomène: celle-ci paraît tenir plutôt à un état allotropique de combustibilité spontanée (qui se présente chez les métaux obtenus par la réduction de leurs oxydes à une température peu élevée), comme nous l'avons vu précédemment pour le silicium, le chrome et le titane.

A l'air humide, le fer s'oxyde facilement et se rouille. Cependant, d'après les expériences de *de Bonsdorff*, cette action n'a pas lieu, si l'eau ne peut se déposer sous forme liquide sur le fer. Tant que le fer reste sec, il n'est attaqué à l'air ni par le gaz aqueux, ni par le gaz acide carbonique; mais les vapeurs d'autres acides, tels que les acides nitrique, chlorhydrique, acétique, sulfide hydrique, même lorsqu'ils se trouvent en très-petite quantité dans l'air, contribuent à déterminer l'oxydation du fer; et dès que celle-ci s'est déclarée dans un point, elle s'étend de là tant en profondeur qu'en largeur. Mais on peut le garantir de l'oxydation, en le frottant avec un morceau d'étoffe de laine imprégné d'huile de lin ou d'huile de chanvre, jusqu'à ce que la surface du métal paraisse sèche. Le fer se revêt d'une couche mince d'huile qui se dessèche et empêche l'oxydation. Les liqueurs alcalines ont également le pouvoir très-remarquable d'empêcher l'oxydation du fer par la voie humide, et elles opèrent ce phénomène d'une manière tellement énergique, qu'on peut conserver des objets en fer poli sous de l'eau contenant $\frac{1}{500}$ de son poids de car-

bonate potassique ou sodique. Du moment où l'alcali peut se convertir en bicarbonate, sa vertu protectrice cesse. Les alcalis caustiques, l'eau de chaux, et même une dissolution de borax, possèdent aussi la propriété de garantir le fer de l'oxydation. Il paraît que cette propriété des alcalis tient à ce que le fer est rendu électronégatif par rapport à la liqueur, de la manière que j'expliquerai plus loin. On a trouvé encore que le fer mis en communication électrique avec le zinc était également garanti contre la rouille, quoique moins bien que dans une liqueur alcaline. Le fer n'est pas attaqué dans l'air sec ; mais il s'oxyde très-rapidement dans l'air humide, surtout en présence d'une grande quantité d'acide carbonique. Cette oxydation produit le corps qu'on appelle *rouille*, et qui est un mélange de carbonate ferreux et d'hydrate ferrique. Le fer, en se couvrant de rouille, ne s'oxyde pas seulement aux dépens de l'air, mais encore aux dépens de l'eau dont l'hydrogène se combine, à l'état naissant, avec le nitrogène de l'air, pour produire de l'ammoniaque. Quoique cette réaction soit accessoire au phénomène de l'oxydation, elle s'opère toujours d'une manière tellement manifeste, qu'il suffit de suspendre un papier de tournesol faiblement rougi dans un flacon bouché, et contenant de la limaille de fer humectée d'eau, pour que ce papier soit bleui au bout d'un petit nombre d'heures. Une portion de l'ammoniaque produite se combine avec l'oxyde ferrique, et c'est ainsi qu'on peut expliquer pourquoi tout l'oxyde ferrique qu'on trouve dans le règne minéral, tant celui des terrains primitifs que celui des formations plus récentes, contient des traces d'ammoniaque, qu'on peut éliminer dans des vaisseaux distillatoires. Ces faits singuliers ont été observés pour la première fois par *Chevallier*.

A une température plus élevée, le fer s'oxyde aussi à l'air sec ; à la chaleur rouge, il se recouvre d'une couche d'oxyde noire, connue sous le nom de *battitures*, et, à la chaleur blanche, il brûle en lançant des étincelles. Ce phénomène est beaucoup plus éclatant dans le gaz oxygène, et le calorique qui se développe pendant la combustion du métal fait que l'oxyde entre en fusion à mesure qu'il se forme. En faisant l'histoire de l'oxygène, j'ai déjà parlé de ce beau phénomène. Dans l'air même, on peut enflammer des fils de fer minces, par exemple, une corde de piano, n° 10, en la tenant dans la flamme d'une bougie jusqu'à ce qu'elle soit au rouge blanc, et la retirant promptement ; elle

s'enflamme alors, et brûle de la même manière qu'un fil de fer plus gros dans le gaz oxygène. Lorsqu'on chauffe un morceau de fer entre des charbons à un feu de forge, jusqu'à ce que, retiré, il jette des étincelles, et qu'on le porte immédiatement devant la tuyère d'un soufflet en activité, on voit qu'il continue de brûler et de fondre comme dans le gaz oxygène. Lorsqu'on prend un petit fragment de fer, dont un bout est muni d'un crochet auquel est fixé un cordon, et dont l'autre bout, chauffé à l'incandescence, est rapidement tourné dans l'air, on voit que le fer continue à brûler d'une manière analogue, en présentant un très-beau phénomène d'ignition.

Le fer se dissout facilement dans les acides, avec dégagement de gaz hydrogène provenant de la décomposition de l'eau. Cependant le gaz hydrogène qu'on obtient ainsi n'est pas pur; il est chargé du carbone que le fer avait retenu, et qui lui communique une odeur particulière, et différente de celle que répand le gaz préparé à l'aide du zinc ou de l'étain. Au contraire, l'hydrogène provenant du fer parfaitement pur ne saurait être distingué, du moins pour l'odeur, de celui qui se dégage quand le zinc, l'étain ou les radicaux des alcalis se dissolvent dans les acides. Les dissolutions du fer sont bleuâtres, vertes, jaunes ou rouges. Le fer se dissout, sans aucun dégagement de gaz, dans l'acide nitrique d'un certain degré de dilution: l'eau et l'acide se décomposent de manière que tout l'hydrogène de l'eau se combine avec le nitrogène de l'acide nitrique pour former de l'ammoniaque; sur 3 atomes de sel ferreux qui se forment dans la liqueur, il se produit 1 atome de nitrate ammoniac. Lorsqu'on arrose complètement de la limaille de fer avec de l'acide nitrique rouge fumant, la masse devient incandescente dans peu d'instant, avec un violent dégagement de vapeurs rouges. Lorsque le fer arrive en contact avec une liqueur qui contient de l'acide nitreux, il éprouve une espèce de changement électro-chimique; il ne se dissout plus dans l'acide, et il y conserve tout son éclat. Quand on le plonge, par exemple, dans une dissolution acide de nitrate argentique, il précipite une partie de l'argent, jusqu'à ce qu'il se soit formé en même temps un peu d'acide nitreux; alors les phénomènes changent. L'argent se redissout vivement, et le fer reste intact. Dès ce moment il ne précipite plus une autre dissolution d'argent, ni une dissolution du sulfate cuivrique. Cependant cet état allotro-

pique est de courte durée; le fer pur le perd très-prompement; l'acier le conserve assez longtemps; par exemple, une semaine et au delà. L'acier acquiert également cette propriété par une immersion de quelques minutes dans l'acide caustique. Ce changement paraît indiquer que le fer est devenu électronégatif. Dans les essais au moyen du multiplicateur électrique, il se comporte négativement par rapport à l'argent et au cuivre, tant que cet état dure. Le phénomène que présente le fer dans cet état fut d'abord décrit par *Kidd*, puis examiné davantage par *Wetzlar* et par *John Herschel*; enfin *Schoenbein* a entrepris à ce sujet des recherches détaillées, dont je vais communiquer ici les résultats. Il admet deux états dans le fer, l'un appelé *passif*, l'autre *actif*.

D'après *Schoenbein*, on peut produire l'état passif du fer par les moyens suivants :

1° Par l'incandescence et un commencement d'oxydation. Ce n'est pas seulement l'incandescence qui agit ici; car le fer qu'on fait rougir, puis refroidir dans du gaz hydrogène, est actif. Un fil de fer d'une longueur quelconque (*Schoenbein* se servit d'un fil d'environ 16 mètres de long), dont on calcine un bout jusqu'à ce qu'il éprouve un commencement d'oxydation, et qu'on plonge par ce même bout dans de l'acide nitrique de 1,35 densité (qui attaque facilement tout autre fer), n'est attaqué à aucune température au-dessous de + 70°; mais vers + 80° il passe à l'état actif. A dater de ce moment, tout le fil de fer est devenu passif de manière que l'autre bout, ou même tout le fil roulé sur lui-même, peut être mis dans l'acide sans qu'il soit attaqué. Cependant le bout non calciné, s'il est plongé le premier dans l'acide, se trouve encore à l'état actif; pour produire l'état passif, il faut donc plonger d'abord dans l'acide le bout calciné. Cet état une fois produit, un fil de fer actif, solidement enroulé autour du bout calciné, prend également l'état passif. La communication entre les deux fils de fer peut être établie par un fragment de platine, et néanmoins les deux fils conservent l'état passif. Mais, dans toutes ces expériences, il est nécessaire que le bout calciné reste plongé dans l'acide; car si on le retire avant qu'on trempe le fil de fer attaché dans l'acide, on trouvera ce dernier dans l'état actif. Un fil de fer actif qu'on introduit dans l'acide, et qu'on amène doucement en contact avec le fil passif, devient également passif, d'actif qu'il était.

2° Lorsqu'on enroule un fil de fer actif autour d'un fil de pla-

tine, et qu'on plonge d'abord ce dernier, puis le premier, dans l'acide, on remarque que le fer devient passif. Un fil de fer devient passif dans toute sa longueur, lorsqu'on en introduit 4 à 6 millimètres dans une solution de platine, ou lorsqu'on y attache un feuillet d'or, et qu'on plonge d'abord cette extrémité, puis l'autre, dans l'acide.

3° Un fil de fer dont on plonge un bout d'abord dans l'acide nitrique de 1,5 densité, puis, sans le laver ni le dessécher, dans un acide de 1,35 densité, devient passif, et il peut être mis tout entier dans l'acide sans qu'il soit attaqué. Le fil reste, au contraire, actif, si on enlève auparavant, par le lavage, l'acide plus concentré, et qu'on dessèche le fil.

L'acide nitrique, employé dans ces expériences, n'a pas besoin d'être aussi concentré que celui de 1,35 densité; il peut être bien plus faible; mais on n'a pas encore constaté directement jusqu'à quel degré l'acide peut être dilué. Un acide de 1,5 densité, et qu'on étend de 15 parties d'eau et plus, attaque le fer, qu'il ait été ou non calciné par un bout et recouvert d'or ou de platine; il ne prend donc aucune part à la production d'un état passif.

4° Un fil de fer actif qu'on plonge dans de l'acide nitrique de 1,35 densité, est vivement attaqué; mais lorsqu'on l'en retire au bout d'une seconde, qu'on le laisse ensuite quelques instants à l'air, et qu'on le plonge de nouveau dans l'acide, on remarque que l'action est bien plus faible; en retirant et replongeant ainsi le fer 3 à 4 fois de suite, on le rend tout à fait passif.

5° Un fil de fer actif, qu'on met pendant quelques instants en contact avec le pôle positif d'une pile, devient passif; si on l'emploie ensuite comme conducteur de ce pôle, pour la décomposition de l'acide nitrique d'un certain degré de dilution, ou d'autres acides dissous dans l'eau et qui se trouvent déjà en communication avec le pôle, il donne naissance à un dégagement de gaz oxygène; mais pour cela il faut qu'il touche d'abord seul le pôle positif, et que, introduit dans le liquide, il forme ensuite la chaîne électrique. Lorsqu'il arrive un instant en contact avec le pôle négatif, et qu'il sert immédiatement de passage au courant électrique, il perd momentanément l'état passif; mais celui-ci peut être rétabli de la même manière que la première fois, ainsi qu'en plongeant et retirant alternativement le fil dans le liquide, lorsqu'on emploie pour cela de l'acide nitrique de 1,35 densité, qui

est décomposé par la pile. *Schoenbein* a constaté, en outre, que le fil de fer, pendant la décharge de la pile par un liquide alcalin, donne toujours naissance à un dégagement de gaz oxygène, et se trouve à l'état passif, quel que soit l'ordre dans lequel il ait été introduit dans le liquide; tandis que, de passif qu'il aura pu être auparavant, il devient actif par le contact avec le pôle positif, dans une solution de sel marin ou de tout autre sel haloïde.

6° Parmi les autres corps, le suroxyde de plomb possède la propriété de communiquer au fer l'état passif; mais on ne parvient que difficilement à bien fixer le suroxyde de plomb, et à le mettre en contact parfait avec le fer. Suivant *Schoenbein*, on y arrive de la manière la plus sûre en faisant passer le fer, comme conducteur positif d'une pile hydroélectrique, par la solution d'un oxysel de plomb: le conducteur positif, jusqu'au point où il est plongé dans le liquide, se recouvre d'une couche de suroxyde de plomb, solidement fixée. D'autres méthodes de fixation donnent des résultats moins satisfaisants.

L'état passif du fer varie de stabilité, suivant la manière dont il a été produit. Ainsi, il se maintient le mieux dans un fil de fer qui aura été alternativement trempé par un bout et retiré d'un liquide approprié, et qui, avant cette opération, aura été calciné ou enveloppé de platine ou d'or. Il est moins stable dans un fil de fer qui aurait été rendu passif par le contact avec le premier; ce sont ces fils que *Schoenbein* nomme, par abréviation, *fils secondairement passifs*. Les premiers, tant qu'ils sont en contact avec la pile, ne perdent leur état passif qu'à une température voisine de l'ébullition de l'acide; à cette température, l'état passif se perd sans retour, et le fer continue à se dissoudre. Les derniers (fils *secondairement passifs*) peuvent être rendus actifs par les moyens suivants :

1° Lorsqu'on agite violemment une portion du fil qui se trouve en dehors de l'acide.

2° Lorsque deux fils passifs, plongés dans le même acide, sont mis en contact l'un avec l'autre à la surface de l'acide. Ils commencent sur-le-champ à se dissoudre.

3° Lorsqu'un fil de fer passif, ou tout autre fil de cuivre, d'étain, de zinc, etc., au moment de se dissoudre dans l'acide, vient à toucher un fil secondairement passif en dehors de l'acide.

4° Lorsque le fil passif est mis en contact, soit en dedans, soit

en dehors de l'acide, avec un autre fil métallique qui est sur le point de se dissoudre.

Ces expériences semblent s'opposer à l'intervention de l'électricité pour expliquer les phénomènes en question. En effet, le métal qui se dissout dans le liquide devient positif par rapport à ce dernier; et le fer, auparavant négatif, devrait devenir d'autant plus positif, qu'il constitue un couple hydro-électrique formé d'un métal positif et d'un métal négatif, ainsi que d'un liquide très-actif. Cependant, la clef de l'explication de cette contradiction apparente se trouve dans l'expérience suivante de *Schoenbein* : On recourbe un fil de fer actif en U, et on fixe à la courbure un fil de platine servant de conducteur; ce fil de fer, étant placé dans les circonstances qui viennent d'être indiquées au n° 2 (page 663), et qui amènent l'état passif, devient électro-négatif, comme le platine, dès qu'on plonge d'abord celui-ci, puis le fil de fer, dans l'acide. Nous avons donc le même mode d'action de la part d'un métal naturellement électropositif, d'un métal électro-négatif et d'un liquide actif: cependant le fil de fer, malgré sa condition primitive, y prend l'état négatif du platine et le conserve, de même que, comme nous venons de le voir, un fil de fer secondairement négatif, mis en contact avec un fil de fer positif par rapport au liquide, ou avec tout autre métal, prend immédiatement le caractère positif de celui-ci. Lorsqu'on introduit ensuite dans l'acide le fil recourbé en U, et qu'on met l'une des branches plongée dans l'acide (car, en dehors du liquide, il n'y a pas d'action) en contact avec un fil actif, c'est-à-dire positif par rapport au liquide où il se trouve, la branche touchée devient active; en d'autres termes, elle prend l'état électrique du métal avec lequel elle est en contact, et elle se dissout. L'autre branche conserve, au contraire, l'état électrique du platine, tant qu'elle reste plongée dans l'acide. Dès qu'on retire le fil de platine de l'acide ou qu'on le sépare du fer, tout le fil de fer prend l'état électrique du fil actif, et se dissout. *Schoenbein* a fait en outre connaître le beau fait suivant : On plonge un fil de fer recourbé en U par les deux bouts dans l'acide nitrique, on l'en retire ensuite, et on opère ainsi alternativement jusqu'à 5 ou 6 fois, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ait été rendu complètement passif, et qu'il ne soit plus attaqué par l'acide; s'il est alors mis un moment en contact dans l'acide avec un fil actif, il reprend l'état actif; mais

cet état ne se rétablit pas tout d'un coup. On voit d'abord l'acide agir vivement pendant une seconde ; cette action est accompagnée d'un nuage de petites bulles qui s'élèvent du fil ; puis elle s'arrête pendant le même espace de temps, et elle recommence ; enfin, les intervalles deviennent tellement rapprochés, que le fil passe à un état actif non interrompu. Si l'on fait l'expérience avec plusieurs fils placés dans le même liquide, le même phénomène se manifeste, mais non pas simultanément ; mais si l'on fait communiquer ces fils ensemble par un conducteur électrique commun, les intermittences sont simultanées. Quelquefois il arrive que ces intermittences finissent par le passage à un état passif complet.

D'après ce qui précède, il est clair que ces états différents du fer reposent sur ce que les particules pondérables et matérielles sont entrées dans un rapport électrochimique différent, et que le fer a revêtu l'état d'un métal plus noble (plus électronégatif), avec une affinité moindre pour les éléments électronégatifs. Ce serait sans doute un objet de la plus haute importance, si l'on parvenait à produire cet état dans de grandes masses de fer, et à l'y maintenir constant. Ce mode d'action n'est pas (ainsi que nous l'avons déjà vu dans le tome I, page 110) absolument propre au fer ; il se présente aussi pour d'autres métaux ; mais on n'a pas, jusqu'à présent, réussi à l'y produire au même degré que dans le fer.

Le poids atomique du fer a été pendant longtemps admis $\equiv 339,205$, fondé sur les expériences que j'avais établies en 1809. On ne connaissait pas alors la composition de l'acide silicique, et on ignorait que lorsqu'on attaque du fer siliceux par l'acide nitrique ou l'eau régale, la plus grande partie de l'acide silicique formé se dissout avec le fer ; il résulte de là qu'en déterminant le poids atomique du fer d'après le poids de l'oxyde ferrique retiré d'une certaine quantité de matière, on admet plus d'oxygène que le fer seul n'en aurait absorbé, et le nombre du poids atomique est trop bas. D'après des expériences récentes, établies par *L. Svandberg* et *Norlin*, dans le but de déterminer plus rigoureusement le poids atomique du fer, ce dernier est $\equiv 349,809$, et le double, $\equiv 699,618$.

Le fer a quatre degrés d'oxydation connus : un sousoxyde, deux oxydes basiques, et un acide.

1. *Sousoxyde de fer*. Il fut découvert par *Marchand* en 1839. On l'obtient en faisant fondre en globules un fil de fer à la flamme

d'un mélange de gaz explosif. Il est noir, et susceptible de s'aplatir un peu sous le marteau ; les fragments se laissent ensuite réduire en poudre. Cette poudre se dissout difficilement, et avec dégagement de gaz hydrogène, dans l'acide sulfurique étendu ou dans l'acide chlorhydrique ; la dissolution contient alors un sel ferreux. Le sousoxyde de fer se dissout facilement dans l'acide nitrique. A chaud, il est réduit par le gaz hydrogène, et laisse du fer métallique. Suivant *Marchand*, il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Fer.....	93,33	4
Oxygène.....	6,67	1

Poids atomique, = 1499,236 ; formule, = Fe^2O . L'existence de ce sousoxyde paraît démontrer qu'il a un autre oxyde, qu'on pourrait représenter par FeO .

2. *Oxyde ferreux*. C'est un des corps qu'il est le plus difficile d'obtenir à l'état isolé et pur. On ne peut pas le préparer en précipitant les sels ferreux, parce qu'il s'oxyde si rapidement aux dépens de l'air, que, pendant le lavage et la dessiccation, il passe en majeure partie à l'état d'oxyde ferrique. D'après les expériences de *Bücholz*, le meilleur moyen de se le procurer est d'oxyder du fer à la chaleur rouge, par des vapeurs aqueuses. Il est noir, et jouit souvent de l'éclat métallique ; il est cassant, fond à une très-haute température, et se transforme en une masse cassante, noire, brillante, qui n'est nullement vitreuse. Ainsi que l'alumine, la zircon et plusieurs autres oxydes calcinés, il se dissout très-difficilement dans les acides, après avoir subi l'action de la chaleur rouge ; mais les sels qu'il forme sont absolument les mêmes que ceux qu'on obtient quand le fer se dissout dans les acides, avec dégagement de gaz hydrogène. Il n'est que très-faiblement attiré par l'aimant, ce qui le distingue de l'oxyde ferroso-ferrique, qui est fortement magnétique. L'oxyde ferreux se combine avec l'eau pour donner naissance à un *hydrate*, que l'on obtient sous forme d'un précipité blanc quand on précipite un sel ferreux par un alcali caustique. Le contact avec la moindre quantité d'air suffit pour que ce précipité passe d'abord au gris, puis au vert, puis au bleu noirâtre, et enfin au jaune. Si on le fait bouillir à l'abri de l'air, dans un vase hermétiquement fermé, il abandonne son eau et devient noir, de même qu'il arrive à plusieurs autres hydrates, par exemple aux hydrates stanneux et cuivrique.

L'oxyde ferreux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Fer.....	77,768	1
Oxygène.....	22,232	1

Poids atomique, = 449,809; formule, = FeO ou Fe.

3. *Oxyde ferrique*. Il est très-répandu dans la nature, comme je l'ai dit en parlant des minerais de fer, notamment du fer oligiste et du fer oxydé rouge (*Rotheisenstein*). On le trouve souvent à l'état cristallisé. Les formes qu'il affecte appartiennent au système rhomboédrique, et s'accordent parfaitement avec celles du corindon (alumine cristallisée). Dans cet état, il a une couleur grise et de l'éclat métallique; mais il devient d'un brun rouge quand on le réduit en poudre. On l'obtient artificiellement en calcinant de la rouille de fer, ou en faisant rougir du sulfate ou du nitrate de fer dans un creuset, jusqu'à ce que tout l'acide soit volatilisé.

Cet oxyde se présente ordinairement sous forme d'une poudre rouge, nullement attirable à l'aimant; sa couleur varie en raison de son état d'agrégation, ainsi que cela arrive pour les diverses espèces de l'oxyde naturel. Par la calcination du soussulfate ferrique, on l'obtient d'une très-belle couleur rouge; sa teinte est plus foncée quand il provient du sulfate ferrique, et il est d'un brun noirâtre lorsqu'on le prépare au moyen du nitrate ferrique. J'ai vu de l'oxyde ferrique, obtenu par des opérations en grand, qui était presque noir, et ne renfermait cependant aucune trace d'acide ferreux. Malgré toutes ces nuances de couleur, la composition de l'oxyde ferrique, préparé par l'un ou par l'autre de ces procédés, est la même; et nous avons déjà vu des exemples semblables à l'occasion de l'oxyde plombique, du cinabre, etc. Par une très-haute température, l'oxyde ferrique est décomposé avec dégagement d'oxygène, et se convertit en oxyde ferroso-ferrique, que nous aurons à décrire plus bas. C'est pour cette raison que le fer qui brûle dans le gaz oxygène ne se convertit pas en oxyde ferrique. Il n'est pas volatil; à la vérité, celui qu'on trouve en cristaux dans les cratères de plusieurs volcans paraît faire présumer qu'il résulte d'une sublimation de bas en haut. Cependant *Mitscherlich* a fait voir que, dans ce cas, il se produit aux dépens du chlorure ferrique volatil, dont les vapeurs sont décomposées par l'eau en acide chlorhydrique qui se dégage, et en oxyde ferrique

qui reste. On a quelquefois occasion d'observer le même phénomène dans les fours à grès, où l'on vernit la poterie au moyen du sel marin : la soude est mise en liberté, et l'acide chlorhydrique se combine avec l'oxyde ferrique de l'argile pour produire du chlorure ferrique, qui se décompose ensuite comme je viens de le dire. Cette sublimation apparente de l'oxyde ferrique cristallisé peut s'opérer très en petit, en faisant fondre ensemble du vitriol de fer calciné et du sel commun dans un creuset couvert ; il se dépose de l'oxyde ferrique cristallisé entre les joints et sur les bords du creuset.

Après avoir été calciné, cet oxyde ne se dissout que lentement dans les acides non concentrés, quoiqu'il soit dissous beaucoup plus facilement que l'oxyde ferreux, qui a subi l'action de la chaleur rouge. Cependant il a moins d'affinité pour les acides que l'oxyde ferreux, et celui-ci le précipite quand on le mêle, à l'état humide, avec des dissolutions ferriques. Si l'on essaye de précipiter l'oxyde d'un sel ferrique au moyen d'un alcali ou d'une terre, on ne l'obtient jamais pur ; car quand la quantité d'alcali est trop faible, il se précipite un soussel ; et quand il y en a plus qu'il ne faut pour saturer l'acide, l'oxyde ferrique précipité se combine avec une partie de l'alcali en excès. Si l'on opère cette précipitation par l'ammoniaque, on peut en débarrasser l'oxyde par la calcination. Ces précipités sont d'un rouge brun foncé, et très-volumineux ; par la dessiccation ils diminuent de volume, et se réduisent en une masse noire, fendillée, dont la cassure est vitreuse. Outre l'alcali, ils contiennent toujours une certaine quantité d'eau, qui se dégage la première pendant la calcination. Si l'on précipite l'oxyde d'un sel ferrique au moyen de l'ammoniaque mise en excès, qu'on lave bien le précipité, qu'on le dessèche et qu'on le chauffe dans un creuset de platine jusqu'au rouge naissant, de l'eau et de l'ammoniaque se dégagent d'abord ; puis, quand la température de l'oxyde commence à passer du rouge obscur au rouge vif, on voit apparaître le même phénomène de lumière qui a déjà été décrit à l'histoire de la zicorne et de l'oxyde chromeux.

Lorsqu'on fait oxyder le fer, peu à peu, dans une grande quantité d'eau, il se forme autour de lui un précipité léger, de couleur orange claire : c'est l'*hydrate ferrique*. On rencontre cet hydrate dans la nature, formant, comme je l'ai déjà dit plus haut, le minerai de fer, que les minéralogistes allemands appellent

Brauneisentein (fer oxydé brun). Les espèces qui sont pures ont une texture cristalline et rayonnée, et une couleur brune foncée; leur surface est souvent arrondie, lisse, brillante et noire. L'hydrate ferrique forme en outre la partie principale de la mine de fer argileuse, du fer des marais et des différentes espèces d'ocre, minéraux dans lesquels il est tantôt mêlé avec de l'argile, de la chaux, du sable, tantôt combiné avec de l'acide silicique et certains corps électronégatifs provenant de substances végétales. On obtient la même combinaison quand on laisse rouiller dans l'eau un alliage de fer et de silicium: il se forme alors un ocre jaune, composé d'oxyde ferrique, d'acide silicique et d'eau. On rencontre dans le règne minéral encore un autre hydrate d'oxyde ferrique; il provient de la pyrite, dont il conserve la forme cristalline extérieure, sans être pour cela cristallisé. C'est surtout la pyrite aurifère qui subit cette transformation. D'ordinaire tout le soufre en est éliminé. Cet hydrate est brun foncé, et donne une poudre rouge ou rouge brun. L'oxyde ferrique s'y trouve combiné avec un tiers moins d'eau que dans l'oxyde précédent.

L'oxyde ferrique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Fer.....	69,989	2
Oxygène.....	30,011	3

Poids atomique, = 999,618; formule, = FeO^3 ou $\text{F}\ddot{\text{e}}$.

L'hydrate jaune pulvérulent ordinaire contient 85,559 d'oxyde ferrique, et 14,441 d'eau; ce qui correspond à 3 atomes d'eau pour 2 atomes d'oxyde ferrique, = $\text{H}^3\text{F}\ddot{\text{e}}^2$. L'hydrate naturel, provenant des cristaux de pyrite, renferme 89,885 pour cent d'oxyde ferrique, et 10,115 d'eau, ce qui correspond à 1 atome d'eau pour 1 atome d'oxyde ferrique, = $\text{H}\text{F}\ddot{\text{e}}$.

Les usages de l'oxyde ferrique sont très-nombreux. On s'en sert en peinture, soit à l'état d'hydrate (ocre), soit à l'état calciné. En Suède, on l'emploie pour peindre en rouge les maisons construites en bois, ce qui préserve le bois de la putréfaction.

L'oxyde ferrique cristallisé qu'on trouve dans la nature est si dur, qu'il donne des étincelles au choc du briquet; on l'use et on le polit, pour l'employer ensuite, sous le nom d'hématine, à polir l'or et l'argent; l'oxyde rouge calciné peut servir au même usage, quand il a été trituré et soumis à la lévigation. La manière la plus économique de préparer l'oxyde ferrique qu'on destine à cet usage,

consiste à griller le sulfure ferrique jusqu'à ce que tout le soufre soit oxydé et chassé, ce qui exige beaucoup de temps, et vers la fin une forte chaleur. D'après *Faraday*, on obtient une très-belle poudre à polir, qu'on n'a pas besoin de soumettre à la lévigation, en mêlant une partie de vitriol grillé avec deux à trois parties de sel marin, et chauffant le mélange jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides; le résidu est du sulfate sodique mêlé avec de l'oxyde ferrique brun foncé. En dissolvant le sulfate dans l'eau, l'oxyde reste sous forme de paillettes d'un brun foncé.

Si l'on fait fondre à une douce chaleur un mélange d'oxyde ferrique et de terres ou de flux, on obtient un verre qui est d'un rouge de sang tant qu'il est chaud, mais qui devient, par le refroidissement, jaunâtre, vert ou d'un vert bouteille foncé, suivant la quantité d'oxyde qu'il contient. La couleur du verre vert est due à la présence du fer dans les substances qui servent à sa fabrication. Pendant la fusion, l'oxyde ferrique est converti en oxyde ferreux, qui produit la couleur verte. Quand on opère avec précaution, on peut combiner l'oxyde ferrique avec les flux de verre, sans qu'il se décompose; alors le verre est jaunâtre, ou même rouge, après le refroidissement. Voilà pourquoi, dans les verreries, on augmente la transparence du verre, en ajoutant au mélange du suroxyde manganique, qui convertit l'oxyde ferreux en oxyde ferrique, en passant lui-même à l'état d'oxyde manganéux; les deux oxydes se trouvent donc alors dans l'état convenable pour colorer le verre le moins possible. Un verre entièrement saturé d'oxyde ferrique est, après le refroidissement, d'une belle teinte rouge; on s'en sert dans la peinture sur verre, à laquelle il fournit la principale couleur rouge. C'est à la présence de l'oxyde ferrique dans nos argiles que les briques doivent leur couleur rouge; et plus une argile renferme d'oxyde ferrique, plus aussi elle est vitrifiable: voilà pourquoi les briques sont d'autant plus estimées, qu'elles sont moins rouges après avoir été cuites.

Oxyde ferroso-ferrique. L'oxyde ferrique et l'oxyde ferreux ont une grande tendance à se combiner ensemble. C'est ce composé qui constitue nos minerais de fer ordinaires, notamment le fer magnétique, et que l'on trouve souvent cristallisé en octaèdres réguliers; en en a rencontré, surtout à Fahlun et dans le Tyrol, qui étaient remarquables par leur forme régulière et leur gros-seur. Si l'on fait digérer cet oxyde dans un flacon bouché,

avec moins d'acide chlorhydrique qu'il n'en exige pour se dissoudre, l'oxyde ferreux se dissout, et il reste de l'oxyde ferrique rouge; ou bien, si on le dissout complètement dans un acide, et qu'on mêle cette dissolution avec du carbonate calcique, l'oxyde ferrique se précipite, et l'oxyde ferreux reste dissous. Cet oxyde intermédiaire se produit aussi souvent par la voie humide : les deux oxydes seaturent réciproquement, et se maintiennent ainsi dans ce degré d'oxydation. *Preuss* et *Woehler* ont montré que l'hydrate d'oxyde ferrique, précipité par l'ammoniaque, bien lavé, mais non desséché, donne, bouilli avec de la limaille de fer et de l'eau, un dégagement de gaz hydrogène : le fer s'oxyde et passe à l'état d'oxyde ferreux, jusqu'à ce que l'oxyde ferrique soit transformé en oxyde ferroso-ferrique. La décomposition de l'eau cesse alors; l'oxyde ferrique a exercé ici la même action qu'un acide. L'oxyde ferroso-ferrique ainsi formé est une masse noire pulvérulente, qui contient de l'eau chimiquement combinée. On le sépare de l'excès de limaille de fer par suspension et lévigation; il doit être desséché sans le secours de la chaleur extérieure, car autrement il pourrait se suroxyder. Quelques sels ferreux, surtout l'arséniate et le phosphate ferreux, s'oxydent avec beaucoup de facilité, jusqu'à ce que la base ait passé à l'état d'oxyde ferroso-ferrique : la couleur de l'arséniate devient alors verte, et celle du phosphate bleue. Si dans cet état on y verse de la potasse caustique, on obtient un oxyde noir, qui est de l'oxyde ferroso-ferrique. D'après *Liebig* et *Woehler*, on obtient aussi cet oxyde double, en mêlant du chlorure ferreux solide avec un excès de carbonate sodique, chauffant le mélange dans un creuset, et traitant la masse par l'eau. L'oxyde double reste sous la forme d'une poudre noire, qu'on peut laver et dessécher sans qu'il s'oxyde davantage. D'après les mêmes chimistes, on obtient un hydrate ferroso-ferrique en dissolvant l'oxyde ferroso-ferrique dans l'acide chlorhydrique, et le précipitant de la dissolution au moyen d'un excès d'ammoniaque. Par la dessiccation, il se prend en une masse noire et agglutinée, dont la cassure est vitreuse, et qui donne une poudre brune foncée. On peut chasser l'eau à l'aide d'une douce chaleur; il reste une poudre noire. Cet oxyde double est beaucoup plus magnétique que le fer lui-même; il n'y a pas jusqu'à l'hydrate qui ne jouisse de la vertu magnétique, et, à l'aide d'un aimant, on peut le séparer, dans le liquide, de l'oxyde fer-

roso-ferrique libre qui aurait pu se précipiter avec lui. Voilà pour-
quoi il est surprenant que l'hydrate ferreux pur n'exerce aucune
action sur l'aimant.

L'oxyde ferrique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.		Centièmes.	Atomes.
Fer.....	72,403 3	Oxyde ferrique.	31,034	.. 1
Oxygène.	27,593 4	Oxyde ferreux..	68,966	.. 1

Poids atomique, = 144,427 ; formule, = $\text{Fe}\ddot{\text{F}}\text{e}$.

On a pendant longtemps agité la question de savoir s'il faut
considérer ce composé comme un oxyde particulier; car on n'i-
gnorait pas qu'on rencontre, pour quelques autres métaux, une
combinaison analogue de 3 atomes de radical avec 4 atomes
d'oxygène; mais cette question devint tout à fait oiseuse lors-
qu'on découvrit, dans le règne minéral, ces composés dans les-
quels une partie de l'oxyde ferrique est remplacée par d'autres
oxydes de composition analogue, tels que l'alumine et l'oxyde chro-
mique, ou dans lesquels une partie de l'oxyde ferreux est rempla-
cée par des oxydes également analogues, comme l'oxyde zincique
ou l'oxyde manganoux. L'oxyde ferrosferrique forme souvent des
sels doubles; mais alors il arrive fréquemment que l'oxyde ferrique
et l'oxyde ferreux se trouvent dans un autre rapport atomique
que dans celui qui est indiqué. Lorsqu'on mêle une solution de sul-
fate ferreux avec une solution de sulfate ferrique, de manière que
les deux oxydes se trouvent dans le rapport de leurs poids atomi-
ques, et lorsque la liqueur bouillante est traitée par l'ammoniaque
caustique, on obtient, comme on l'a déjà dit, un précipité brun
foncé, qui peut être lavé sur le filtre sans qu'il se suroxyde, et
qui est magnétique. *Abich* a analysé des combinaisons sem-
blables: il y trouva 1 atome d'oxyde ferreux pour 2 atomes
d'oxyde ferrique, = $\text{Fe}^3\ddot{\text{F}}\text{e}^2$, et 3 atomes d'oxyde ferreux pour 4
atomes d'oxyde ferrique, = $\text{Fe}^3\ddot{\text{F}}\text{e}^4$; ce dernier n'était peut-être
qu'un mélange de 2 $\text{Fe}\ddot{\text{F}}\text{e}$ avec 1 $\text{Fe}\ddot{\text{F}}\text{e}^2$. Ces combinaisons
contiennent de l'eau; et *Abich* croit avoir constaté qu'il y a tou-
jours 1 atome de cette eau correspondant à 2 atomes d'oxyde fer-
reux, et renfermant, par conséquent, assez d'oxygène pour chan-
ger l'oxyde ferreux en oxyde ferrique. La combinaison de l'oxyde
ferrique avec l'oxyde ferreux repose évidemment sur la tendance
du premier à se combiner avec les bases.

L'oxyde ferrique, qui a été précipité par la potasse caustique,

retient, comme nous l'avons vu, une partie d'alcali qui ne peut pas être complètement enlevée par le lavage. Dans les analyses, il faut donc le précipiter par l'ammoniaque caustique; celle-ci s'y combine, il est vrai, également, mais, par la calcination, elle s'en va avec l'eau. Lorsqu'on calcine fortement l'oxyde ferrique avec le carbonate sodique ou potassique, l'acide carbonique est expulsé; l'eau dissout l'alcali caustique et laisse l'oxyde ferrique. Il se combine, au contraire, plus fortement avec les bases qui ne sont pas dissoutes par l'eau, comme nous allons en citer des exemples. Ainsi, lorsqu'on dissout des atomes égaux de sulfate cuivrique et de sulfate ferreux dans l'eau, et qu'on traite la solution par la potasse ou la soude caustique, on obtient un précipité rouge brun, qui est une combinaison chimique de 1 atome d'oxyde cuivreux et de 1 atome d'oxyde ferrique. A la place de 2 atomes de CuFe , il s'est formé 1 atome de CuFe . Lorsqu'on traite le précipité en vase clos par l'ammoniaque caustique, il se dissout de l'oxyde cuivreux ammoniacal sans colorer la liqueur, tandis qu'il reste de l'hydrate d'oxyde ferrique non dissous. — Le minéral connu sous le nom de *franklinite* est un composé d'oxyde ferrique avec l'oxyde zincique et l'oxyde manganoux.

On prépare l'oxyde ferroso-ferrique pour les usages de la pharmacie, en mêlant de la limaille de fer avec assez d'eau pour la bien humecter; on laisse alors la masse dans un vase ouvert, où elle ne tarde pas à développer de la chaleur, qui cependant ne s'élève pas, suivant *Guibourt*, au delà de + 49 degrés. Le fer, passant à l'état d'oxyde ferreux, dégage une petite quantité de gaz hydrogène, et le reste du métal s'oxyde aux dépens de l'air. Les pharmaciens ont donné à ce produit le nom d'*éthiops martial*. Souvent il contient, outre l'oxyde ferroso-ferrique, une quantité considérable d'hydrate ferrique et de carbonate ferreux.

Une autre combinaison des deux oxydes se forme, quand on expose pendant longtemps de gros morceaux de fer métallique à la chaleur nécessaire pour déterminer l'oxydation du fer. L'oxyde ainsi obtenu est généralement connu sous le nom de *battitures de fer*. Il se forme particulièrement sur des morceaux de fer qu'on réduit en plaques, et que l'on fait rougir pendant longtemps avant de les laminer: on les frappe à coups de marteau, pour en détacher la croûte d'oxyde avant cette opération. J'ai eu occasion d'examiner un de ces morceaux de fer, qui avait été pendant vingt-

quatre heures dans le fourneau ; il était couvert d'une croûte épaisse de trois millimètres, sur la tranche de laquelle on pouvait voir que la masse était partagée en deux couches distinctes. La couche interne était foncée en couleur, bulleuse, sans beaucoup d'éclat, et légèrement attirable à l'aimant ; la couche externe présentait sur le devant une légère couche d'oxyde ferrique, qui donnait une nuance rouge ; sa cassure était dense, brillante, et d'un gris de fer ; elle était dure, tenace, et plus attirable à l'aimant que la première. *Mosander*, en examinant ces deux différentes couches, a trouvé que l'interne est composée, en centièmes, de 72,92 parties d'oxyde ferreux, et 27,08 d'oxyde ferrique, proportion telle que le premier contient deux fois autant d'oxygène que le second. Par conséquent la combinaison résulte de 6 atomes d'oxyde ferreux et d'un atome d'oxyde ferrique, Fe^6Fe . Quant à la couche externe, *Mosander* l'a trouvée composée de 64,23 parties d'oxyde ferreux, et 35,77 d'oxyde ferrique. Mais en analysant, chacune à part, la moitié extérieure et celle intérieure de la couche externe, il a reconnu que la quantité d'oxyde ferrique diminuait de dehors en dedans, et que, par conséquent, cette couche n'était pas composée d'une masse homogène, tandis que la couche interne l'était. *Berthier*, ayant analysé ces couches non pas séparément, mais ensemble, et s'étant servi à cet effet de croûtes d'oxyde beaucoup plus minces que celles dont *Mosander* avait fait l'analyse, trouva, dans ses expériences, de 34 à 36 pour cent d'oxyde ferrique ; d'où il conclut que cette masse constitue un nouveau degré d'oxydation du fer, dans lequel le métal se trouverait combiné avec une quantité d'oxygène qui serait, à l'oxygène contenu dans l'oxyde ferreux, comme 7 : 6. En admettant l'existence de cet oxyde, et en regardant l'oxyde ferroso-ferrique comme un degré particulier d'oxydation, le fer se combine avec l'oxygène dans les proportions de 6, 7, 8 et 9. *Berthier* cite comme un argument favorable à son opinion que, quand on réduit l'oxyde ferrique sans flux dans un creuset de charbon, on obtient une masse cohérente qui à l'extérieur, c'est-à-dire dans les points où elle touche immédiatement au charbon, consiste en fer aciéré, tandis qu'à l'intérieur elle se compose du même oxyde, qui se forme sur les plaques de fer. Cependant il est probable que, dans ce cas comme sur les plaques de fer, la partie la plus rapprochée du fer est une combinaison plus riche en oxyde ferreux ; et l'on pourrait admettre que le tout résulte de la même combinaison que celle

qui constitue la couche la plus intérieure sur les plaques dont j'ai parlé plus haut. Du reste, on aurait grand tort de regarder comme une masse homogène, et d'une composition uniforme sur tous les points, une combinaison qui se produit dans des circonstances telles qu'elle reçoit l'un de ses éléments par une de ses faces, le second par l'autre. La séparation en deux couches distinctes semble parler en faveur de l'homogénéité de chaque couche ; mais il est possible qu'elle n'ait lieu que pendant le refroidissement, par suite du retrait inégal des parties extérieures et intérieures.

4. *Acide ferrique.* En mêlant de la limaille ou l'un des oxydes de fer avec du nitre, et exposant le mélange dans un creuset de Hesse à une très-forte chaleur rouge, on obtient une masse saline rouge, qui se dissout dans l'eau avec une couleur rouge vineux plus ou moins foncée. Ce fait fut découvert, en 1802, par *Ekeberg*, qui cherchait alors à constater la présence de l'oxyde manganique dans l'yttria, qui venait d'être découverte. *Ekeberg* le compara à ce qui était connu pour l'oxyde manganique, et se contenta d'indiquer que l'oxyde ferrique donne, tout comme l'oxyde manganique, un caméléon minéral. Quand, seize ans plus tard, *Edwards* et *Chevillot* découvrirent que le caméléon de manganèse repose, à proprement parler, sur la formation d'un manganate, la donnée d'*Ekeberg* était déjà tombée dans un oubli général. Personne ne songeait plus à la formation d'un ferrate, lorsque, en 1840, *Frémy* observa de nouveau la propriété qu'a l'oxyde ferrique de former un caméléon, dont l'explication se déduisit de ce qu'*Edwards* et *Chevillot* avaient constaté pour le manganèse.

L'acide ferrique n'est pas encore connu à l'état isolé ; il n'existe qu'en combinaison avec les bases, et même, ainsi combiné, il n'est que très-peu stable. Je ne puis donc rien dire sur cet acide lui-même ; il faut nous en tenir au peu de données que nous avons sur quelques-unes de ses combinaisons. Le ferrate potassique a été particulièrement examiné ; on peut le préparer de diverses manières, tant par la voie sèche que par la voie humide.

Par la voie sèche, on l'obtient le plus facilement, et avec le moins de peine, en mêlant ensemble de la limaille de fer ou de l'oxyde ferrique, du carbonate potassique et du nitre, et exposant le mélange dans un creuset couvert, à la chaleur blanche. *Wackenroder* prescrit de choisir de la limaille de fer très-fixe, et de la mêler intimement avec le double de son poids de nitre sec ; puis on chauffe

entre des charbons un creuset de Hesse, jusqu'à ce qu'il commence à rougir faiblement, mais visiblement, à environ 55 millimètres au-dessus du fond, et on y projette le mélange par petites portions. Le mélange, ainsi projeté, brûle, au bout de quelques instants, avec une faible détonation. Après que celle-ci a cessé, on introduit une nouvelle portion du mélange. Lorsque la déflagration est terminée, on retire la masse poreuse et gonflée avec une spatule de fer, et on la laisse refroidir sous une cloche de verre au-dessus de l'acide sulfurique, afin d'en prévenir la déliquescence; on la conserve ensuite dans un flacon sec bien bouché à l'émeri. La masse, ainsi préparée, est d'un gris verdâtre; mais elle donne avec l'eau une solution rouge cerise. Elle renferme du nitrite potassique en mélange, qui s'oxyde peu à peu aux dépens de l'acide ferrique pour passer à l'état de nitrate potassique; c'est pourquoi il se précipite de l'oxyde ferrique, et la liqueur se décolore.— *Frémy* prépare le mieux le ferrate pur, en mêlant l'oxyde ferrique avec du suroxyde de potassium, et chauffant le mélange jusqu'au rouge: l'oxyde ferrique se change en acide ferrique aux dépens du suroxyde. Le sel calciné est gris rouge.

Par la voie humide, on obtient le ferrate potassique, 1^o en faisant arriver du gaz chlore dans un mélange d'hydrate ferrique encore humide, et de lessive concentrée de potasse caustique: il se produit du chlorure et du ferrate potassiques; ce dernier se dissout dans la liqueur, qu'il colore en rouge. Si l'on continue à faire arriver moins de gaz qu'il n'en faut, la potasse caustique restera en grande partie intacte dans la solution, et celle-ci se conservera très-long-temps dans un vase fermé; elle se conservera d'autant plus facilement qu'elle sera plus concentrée. 2^o *Poggendorff* a constaté que lorsqu'on décharge, au moyen d'un conducteur de fer fondu anglais, une forte pile électrique par une solution de potasse caustique, la liqueur devient peu à peu rouge par l'acide ferrique qui se produit, mais qui ne tarde pas à se décomposer. Ni avec le fer en barre ni avec l'acier, il ne réussit à former ainsi de l'acide ferrique par l'oxydation du fer. La cause en paraît résider dans la fonte employée, qui est un carbure de fer: le carbone, ainsi que le fer, s'oxydent pour se changer en acides, et le fer peut être considéré comme étant à l'état naissant au moment où il se sépare du carbone. *H. Rose*, qui reprit les expériences de *Poggendorff*, constata de même qu'on ne peut employer pour cela que du fer

fondu ; mais que si la solution de potasse est concentrée , l'acide ferrique continue à se former sans qu'il se décompose , pourvu qu'on ait la précaution de séparer par un diaphragme poreux la moitié positive de la moitié négative , où il doit être décomposé par l'influence de l'électricité. *Rose* verse une lessive de potasse concentrée dans un cylindre de porcelaine brûlée et non vernie ; il place le cylindre dans un autre vase rempli de la même lessive , plonge dans celle-ci un large disque de fer fondu , et un autre disque semblable , ou un conducteur d'un autre métal , dans l'intérieur du cylindre. Le premier disque est mis en communication avec le pôle + , et le dernier avec le pôle — , d'un fort appareil hydroélectrique de *Grove* ou de *Bunsen*. Au bout de 24 heures , le liquide alcalin qui entoure le conducteur + est devenu d'un rouge si foncé , qu'il en est opaque ; le fer est quelquefois tapissé de petits cristaux de ferrate potassique. Le liquide rouge foncé , ainsi obtenu , peut être conservé dans un flacon bouché à l'émeri.

Suivant *Frémy* , lorsqu'on dissout de l'hydrate potassique solide dans la solution rouge foncée de ferrate potassique jusqu'à saturation complète , ce dernier finit par se précipiter sous forme de flocons rouges foncés , qui sont insolubles dans une liqueur fortement alcaline. L'acide ferrique est assez stable dans cette combinaison , tant que la liqueur est concentrée. Lorsqu'on étend la liqueur d'eau jusqu'à un certain degré , l'acide ferrique commence peu à peu à se décomposer : il se précipite de l'oxyde ferrique avec dégagement de gaz oxygène. Chauffé jusqu'à l'ébullition dans une liqueur étendue , il se décompose en peu d'instant. La même chose arrive lorsqu'on sature l'alcali par un acide , de manière à éliminer l'acide ferrique. Mais la solution concentrée et fortement alcaline supporte l'ébullition , et lorsqu'elle est étendue de liqueurs saturées d'autres sels inorganiques , tels que le chlorure de potassium , elle ne se décompose pas par l'ébullition ; elle peut même être filtrée à travers le papier , sans qu'elle se réduise. Les sels ammoniacaux et tous les corps inorganiques ou organiques , susceptibles d'absorber de l'oxygène , réduisent l'acide ferrique en oxyde ferrique. Ce dernier se précipite , ou il reste en dissolution dans la liqueur alcaline , si l'excès du corps réductif possède la propriété d'y rendre l'oxyde soluble , comme cela arrive , par exemple , avec l'acide tartrique , l'acide racénique , le sucre. L'acide ferrique peut être transporté de la potasse à d'autres bases puissantes : ainsi ,

avec le chlorure de baryum on précipite le ferrate barytique, sel rouge qui peut être lavé et desséché sans qu'il se décompose. Les chlorures calcique et magnésique donnent des précipités rouges roses, mais qui commencent bientôt à se décomposer avec dégagement de gaz oxygène. L'acide ferrique ne paraît pas être susceptible de se combiner avec les terres proprement dites et les oxydes métalliques, sans se décomposer sur-le-champ,

Frémy, Denham Smith, et H. Rose, ont cherché à déterminer la composition de l'acide ferrique; les résultats qu'ils ont obtenus, bien qu'ils ne soient pas décisifs, s'accordent cependant assez entre eux pour qu'on soit autorisé à admettre la composition suivante;

	Centièmes.	Atomes.
Fer.....	53,831	1
Oxygène.....	46,169	3

Poids atomique, = 649,809; formule, = FeO^3 ou F^{e} (1).

Nitrate de fer. Lorsqu'on chauffe de l'oxyde ferrique ou de l'oxyde ferreux dans un courant de gaz ammoniac sec, d'après les préceptes indiqués pour la préparation du nitrate de cuivre, on obtient, suivant les expériences de *Schroetter*, de l'eau et du nitrate de fer; mais celui-ci n'a pas encore été décrit.

Sulfures de fer. L'affinité du fer pour le soufre est très-grande. Si l'on chauffe, jusqu'à la température de la fusion, une barre de fer dans un fourneau à vent, qu'on la retire du feu quand elle commence à lancer des étincelles, et qu'on la saupoudre de soufre, le fer se liquéfie, et il en découle de grosses gouttes de sulfure de fer liquide. Si l'on place un morceau de soufre en canon, rond, ovale ou carré, sur une barre de fer, chauffée au même degré que la précédente, il la traverse en peu de secondes, et le trou a exactement la forme du morceau de soufre. Sur l'acier, l'effet est encore plus rapide; mais, par ce moyen, la fonte ne peut être ni percée, ni combinée avec du soufre, et ce dernier se volatilise complètement.

On connaît cinq degrés de sulfuration du fer :

1. *Sous-sulfure ferreux.* D'après les expériences d'*Arfvedson*, on l'obtient quand on calcine le sous-sulfate ferrique dans un cou-

(1) Les trois chimistes nommés ont quelquefois obtenu, après la décomposition de l'acide ferrique, une liqueur verte. *Frémy* et *Denham Smith* pensèrent que celle-ci était due à un autre oxyde du fer; mais *Rose* a montré qu'elle provenait du manganate potassique; car le fer employé n'était pas exempt de manganèse.

rant de gaz hydrogène. Il se dégage de l'eau et de l'acide sulfureux, et il reste une poudre d'un gris noir, qui, frottée avec un corps dur, donne une trace métallique grise. Ce sulfure est composé, en centièmes, de 93,1 parties de métal, et 6,9 de soufre, ou de 100 du premier, et de 7,412 du second. Il contient 8 atomes de fer et 1 atome de soufre, = Fe^8S . Il se dissout facilement dans les acides aux dépens de l'eau, en dégageant un mélange gazeux composé de 7 volumes de gaz hydrogène, et de 1 volume de gaz sulfide hydrique.

2. *Sous-sulfure ferrique.* Il a été également découvert par *Arfvedson*. On l'obtient, en remplaçant, dans l'opération précédente, le sous-sulfate ferrique par le sulfate ferreux anhydre: il se forme de l'acide sulfureux et de l'eau, et le sulfure reste à l'état pulvérulent. A l'extérieur, il ressemble parfaitement au sous-sulfure ferreux; on le rencontre dans divers produits de forges, que l'on obtient principalement pendant l'extraction de l'argent. Il est composé, en centièmes, de 77,13 parties de fer, et 22,87 de soufre, ou parties du premier, et de 29,648 du second. Il contient 2 atomes de fer et 1 atome de soufre, = Fe_2S , et son atome pèse 900,79. Il se dissout dans les acides en dégageant un mélange de 1 volume de gaz hydrogène et de 1 volume de sulfide hydrique.

Lorsqu'on fait passer du gaz sulfide hydrique sur ces deux sous-sulfures chauffés au rouge, ils en absorbent le soufre, et passent au même degré de sulfuration que la pyrite magnétique naturelle.

3. *Sulfure ferreux.* Le meilleur moyen d'obtenir ce sulfure consiste à chauffer en vase clos un mélange de soufre et de lames de fer minces et coupées en morceaux. Quand la température commence à s'élever au rouge blanc, le fer brûle dans le soufre gazeux, et se couvre d'une croûte de sulfure ferreux. On maintient la masse à la chaleur rouge, jusqu'à ce que tout le soufre excédant soit distillé. En retirant du vase refroidi les morceaux de fer, et en les ployant, le sulfure s'en détache; il est doué de l'éclat métallique; sa cassure est jaunâtre; il donne une poudre jaunâtre, et est attirable à l'aimant. Sa composition est telle, que, quand on le dissout dans les acides, il ne laisse point de soufre pour résidu, et que le gaz sulfide hydrique, qui se dégage, est complètement absorbé par la potasse caustique. Le soufre et le fer s'y trouvent donc dans la même proportion que dans le sulfate ferreux. Si, pendant la préparation du sulfure ferreux, la chaleur est suffisante

pour fondre le sulfure à mesure qu'il se forme, l'excès de fer, s'il y en a, est dissous, et l'on obtient, mélangée avec le sulfure ferreux, une combinaison de fer et de soufre à un degré inférieur de sulfuration; lorsqu'on la dissout dans les acides, elle donne beaucoup de gaz hydrogène, qui reste quand le sulfide hydrique est absorbé par la potasse. Si, au contraire, il y a excès de soufre, on obtient une combinaison qui donne un résidu de soufre quand on la dissout dans les acides: j'en parlerai plus loin. Il résulte de là que la combinaison parfaitement saturée ne peut être obtenue que par la méthode indiquée, parce que la température n'est pas assez élevée pour que le fer se dissolve dans le sulfure, mais suffisante pour qu'il se combine avec tout l'excès de soufre qui pourrait être contenu dans la croûte de sulfure qui l'entoure.

On peut aussi préparer cette combinaison par la voie humide, en précipitant une dissolution d'un sel ferreux par un sulfhydrate. Le précipité est noir. Quand on le recueille sur un filtre, et qu'on le lave, il commence à se dissoudre, dès que la plus grande portion du sulfhydrate mis en excès est filtrée; la liqueur prend alors une couleur verte, quoiqu'elle soit très-peu chargée. Quand on verse du sulfhydrate ammoniac dans cette liqueur, le précipité n'est pas dissous; et s'il s'en était dissous une petite quantité, elle se déposerait en chauffant la liqueur. Si l'on abandonne à l'air le précipité noir encore humide, il prend, après quelques heures, une couleur gris-blanc, parce que le fer s'oxyde et que la couleur du soufre devient visible.

Le sulfure ferreux est très-rare dans la nature, et sa présence dans les mines est dangereuse; car, sous l'influence de l'air humide, il se transforme en sulfate ferreux, ce qui élève souvent la température au point de donner lieu à une inflammation. En Angleterre il est arrivé, dans les mines de houille, qu'après une pluie abondante de grands amas de charbon se sont enflammés, et ont brûlé: aussi a-t-on soin de séparer ce sulfure du charbon, et de le mettre à part. A Kilkerran en Ayrshire, une couche de charbon de terre prit ainsi feu, il y a plus de soixante-dix ans. A Jonhston, près de Paisley, une couche très-puissante de charbon de terre prit feu et brûla avec une violence extrême; une partie qui avait une étendue de 195 mètres, était en pleine incandescence, et la flamme s'élevait à 32 mètres au-dessus de l'ouverture de la mine; mais on parvint à éteindre le feu, en remplissant la mine d'eau.

Il est moins rare de trouver le sulfure ferreux mêlé avec le persulfure de fer, par exemple, dans une partie des rognons de pyrites de fer. Celles-ci ont alors la propriété de se gonfler avec le temps, et de former une efflorescence saline, composée de sulfate ferreux, mêlé avec du sulfure de fer en poudre plus ou moins fine. Quelquefois on rencontre cette combinaison à l'état cristallin dans l'eau chargée de vitriol de fer ; elle est alors le résultat de l'influence réductive des matières organiques en putréfaction ; mais il faut un assez long espace de temps pour sa production, et souvent elle contient une assez grande quantité de sulfure de fer à un plus haut degré de sulfuration. Le soufre que le sel ne peut fournir pour former ce degré supérieur de sulfuration, se produit par la décomposition simultanée d'un autre sulfate dont la base se combine avec de l'acide carbonique. C'est ainsi que, d'après les recherches de *Bischof*, il se forme souvent du sulfure de fer dans des liqueurs qui contiennent du carbonate ferreux, du sulfate calcique, et une matière organique en dissolution.

Le sulfure ferreux est une sulfobase. D'après *Berthier*, il se dissout, par la fusion, dans deux fois son poids de carbonate sodique. La masse refroidie est noire, cristalline et magnétique. Il serait intéressant d'examiner quel changement les deux composés y ont subi.

Le règne minéral nous offre une combinaison de sulfure ferreux et de sulfure de cuivre : on l'appelle *cuivre panaché* (*Buntkupfererz*). Le cuivre y est combiné avec deux fois autant de soufre que le fer. Ce sulfure n'a pas toujours la même composition ; il renferme plus d'atomes de sous-sulfure cuivrique que de sulfure ferreux.

Le sulfure ferreux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Fer.,	63,489	1
Soufre.....	36,511	1

Poids atomique, = 550,374 ; formule, = FeS ou Fe^{I} .

4. *Sulfure ferrique*. On peut le préparer par la voie humide, en versant goutte à goutte une dissolution de sulfate ferrique dans une dissolution d'un sulphydrate. Il se présente sous forme d'un précipité noir, qui se décompose en se desséchant à l'air. On ne l'obtient pas quand on verse le sulphydrate dans la dissolution de fer, dont l'oxyde ferrique se réduit à l'état d'oxyde ferreux, pendant

qu'il se précipite du soufre. Ce sulfure peut aussi être préparé par la voie sèche, en exposant de l'oxyde ferrique, chauffé tout au plus jusqu'à 100 degrés, à un courant de gaz sulfide hydrique; il se forme alors de l'eau. L'opération marche avec beaucoup de lenteur, et on la continue jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'eau. Si, pendant l'expérience, on élève la température, le gaz sulfide hydrique est décomposé par le fer, il se dégage du gaz hydrogène, et l'on obtient du persulfure de fer. On obtient aussi du sulfure ferrique, en faisant passer à la température ordinaire un courant de gaz sulfide hydrique sur de l'hydrate ferrique artificiel bien sec; la masse s'échauffe doucement, et il se dégage de l'eau. Si l'hydrate dont on se sert est humide, la décomposition marche avec beaucoup de rapidité, et sans élévation sensible de température. Il faut alors sécher le sulfure dans le vide; car à l'air il se convertit très-rapidement en un mélange d'oxyde ferrique et de soufre. Mais une fois qu'il est bien sec, il se conserve à l'air sans altération. — Ce sulfure a une couleur grise, tirant un peu sur le jaune; mais il n'est ni aussi jaune ni aussi brillant que la pyrite ordinaire. Chauffé doucement dans le vide, il acquiert plus d'éclat et une couleur plus jaune. Il n'est pas attiré par l'aimant. Au rouge naissant, il se décompose, abandonne $\frac{2}{3}$ de son soufre, et se convertit en pyrite magnétique. Il se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus, en dégageant du gaz sulfide hydrique, et laissant pour résidu du persulfure de fer, qui conserve la forme des morceaux qu'on a soumis à l'expérience, mais qui, à l'état humide, est tellement divisé, qu'il n'oppose aucune résistance lorsqu'on l'étend avec le doigt sur la peau. Par le lavage et la dessiccation, il acquiert de la solidité et de la cohérence.

Le sulfure ferrique est également une sulfobase. Le fer y prend une fois et demie plus de soufre que dans le sulfure précédent; il est donc d'une composition analogue à celle de l'oxyde de fer. Il se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Fer.....	53,69	2
Soufre.....	46,31	3

Poids atomique, = 1303,13; formule, = Fe_2S_3 ou Fe . Lorsque les deux éléments s'oxydent au maximum, il en résulte du sulfate ferrique.

On trouve ce sulfure dans le règne minéral, combiné avec le sulfure cuivreux, et formant alors le minerai de cuivre le plus abondant, qu'on appelle *pyrite cuivreuse*. Dans ce composé, le fer est combiné avec trois fois autant de soufre que le cuivre, c'est-à-dire qu'il contient un atome des deux sulfures, $=\text{Cu}\overset{2}{\text{Fe}}$. Quelquefois il se trouve combiné avec une plus grande quantité de sous-sulfure cuivrique, par exemple, dans la mine de Condorra, près de Camborne en Cornouailles ; il a alors l'aspect du buntkupfererz, et sa composition est $=\text{Cu}\overset{3}{\text{Fe}}$.

5. *Persulfure de fer*. Si l'on mêle du sulfure de fer préparé par la voie sèche avec la moitié de son poids de soufre, qu'on triture bien le mélange, et qu'on distille le soufre à une température qui ne doit cependant pas s'élever jusqu'au rouge, le fer se combine avec une fois autant de soufre qu'il en contenait, et forme une poudre volumineuse, d'un aspect métallique, d'une couleur jaunâtre foncée, qui n'est plus attirée par l'aimant, et sur laquelle l'acide sulfurique ou chlorhydrique n'exercent aucune action. D'après *Woehler*, on l'obtient cristallisé en mêlant bien ensemble de l'oxyde ferrique, du sel ammoniac et du soufre, et en chauffant le mélange dans une cornue de verre au bain de sable, à une température exactement suffisante pour la volatilisation du sel ammoniac. Après le refroidissement, la masse est traitée par l'eau, et les parties légères sont séparées par suspension : le persulfure reste sous forme de petits octaèdres jaune laiton. On obtient aussi ce sulfure en exposant l'oxyde ou l'hydrate ferrique dans un courant de gaz sulfide hydrique à une chaleur qui doit s'élever au delà de $+100$ degrés, sans atteindre le rouge cerise. Au premier moment de l'action que le gaz exerce sur l'oxyde, il se forme de l'acide sulfureux et de l'eau ; et comme le gaz acide sulfureux décompose une portion de gaz sulfide hydrique, l'eau qui passe est chargée de soufre, qui la rend laiteuse. De là vient qu'il se forme d'abord un des degrés inférieurs de sulfuration, mais qui se combine ensuite, aux dépens du gaz, avec plus de soufre, et donne ainsi naissance à un dégagement de gaz hydrogène. L'opération est terminée quand la masse n'augmente plus de poids. Si l'on prend, pour cette expérience, des cristaux naturels de carbonate ferreux, d'oxyde ferroso-ferrique, d'oxyde ou d'hydrate ferrique, ils se décomposent sans perdre leur forme, et l'on obtient du sulfure de fer sous une forme cristalline étrangère, qui a l'éclat du

cristal naturel, et qui conserve en partie ses clivages quand le cristal a des gerçures naturelles, sans toutefois être fendu totalement. Ce cas se présente aussi dans la nature, et on trouve quelquefois des combinaisons cristallines qui se sont converties en d'autres combinaisons, tout en conservant leur forme; ce phénomène est appelé *épigénie*. Ainsi, on trouve très-fréquemment du sulfure de fer transformé en hydrate d'oxyde ferrique, $\text{H}\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$, qui a conservé la forme du sulfure. Ces cristaux sont aurifères, et l'on présume que c'est une action électrochimique quelconque exercée par l'or qui a produit ce changement, dont il est néanmoins difficile de se rendre compte, en ce qui concerne la soustraction du soufre. Quelque chose d'analogue a lieu pour le persulfure de fer préparé comme je viens de le dire; c'est-à-dire que si l'on interrompt l'opération avant que tout le sulfure soit transformé en persulfure, de sorte qu'il reste encore une petite quantité d'un degré inférieur de sulfuration, le sulfure de fer exposé à l'air, surtout humide, se couvre, en moins de quarante-huit heures, d'une végétation blanche de cristaux salins, qui sont du sulfate ferreux; cette oxydation continue jusqu'à ce que tout ce qui n'était pas complètement saturé de soufre soit arrivé au plus haut degré de sulfuration. Cette action rapide, qui ne s'exerce que quand la quantité de persulfure est considérable, mais qui n'a pas lieu quand cette quantité est très-faible, paraît être le résultat de la forte relation électro-négative qui existe entre le persulfure de fer et le degré inférieur de sulfuration. La propriété de s'effleurir, que possède la combinaison qu'on trouve dans la nature, dépend, sans aucun doute, d'une cause tout à fait semblable.

Le persulfure de fer est un des minéraux les plus répandus; il constitue la *pyrite*. Ce minéral est d'un jaune de laiton clair, et a un éclat parfaitement métallique. Il se rencontre en partie à l'état compacte, mais très-souvent cristallisé en cubes et sous diverses formes dérivées du cube. Quelquefois aussi il existe sous des formes qui appartiennent à un système de cristallisation tout différent. Ces variétés, qu'on appelle *pyrite hydrique* (*Strahlkies*, *Speerkies*), se font remarquer par une couleur grisâtre ou jaune verdâtre; elles ont exactement la même composition que la pyrite commune, dont elles ne sont, par conséquent, que des modifications isomériques. La pyrite a pour poids spécifique 4,981; elle est si dure, qu'elle donne des étincelles avec l'acier. Elle n'est pas

magnétique. Elle n'est soluble dans aucun acide autre que l'acide nitrique, l'eau régale et l'acide sulfurique concentré bouillant. Calcinée à l'air, elle est détruite et laisse du peroxyde de fer rouge. Chauffée en vase clos, elle est décomposée à la chaleur rouge : une partie du soufre distille, tandis que l'autre produit, avec le fer, le sulfure suivant.

Le persulfure de fer se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Fer.....	46,508	1
Soufre.....	53,492	2

Poids atomique, = 752,149 ; formule, = FeS^2 ou Fe .

Enfin la nature nous offre encore, quoique plus rarement, une autre espèce de sulfure de fer, qui a une couleur plus foncée et une texture cristalline ; elle est attirable à l'aimant, et porte pour cette raison le nom de *pyrite magnétique*. Pendant longtemps on a cru que sa composition était identique avec celle du sulfure ferreux ; enfin, *Stromeyer* fit voir qu'en le dissolvant dans les acides, il laisse du soufre, et que 100 parties de fer y sont combinées avec 68 de soufre. En outre, *Stromeyer* trouva que quand on distille dans une cornue du sulfure de fer ordinaire jusqu'au rouge cerise, et jusqu'à ce que tout le soufre soit chassé, ou qu'on fait fondre du fer avec un excès de soufre à une température suffisante pour chasser cet excès, on obtient toujours la même combinaison de 100 parties de fer et de 68 de soufre. Si l'on compare ces nombres à ceux qui indiquent la composition des autres sulfures, on trouve qu'ils ne sont pas avec eux dans les rapports simples ordinaires. Mais si l'on calcule la composition de ce sulfure, en supposant qu'il pourrait résulter de la combinaison des deux autres sulfures, on arrive à une combinaison dans laquelle le persulfure de fer est uni à une quantité de sulfure ferreux, contenant trois fois plus de soufre que lui. Du reste, on peut le regarder comme composé d'un atome de persulfure de fer et 6 atomes de sulfure ferreux, = Fe^6Fe , ou de 5 atomes de sulfure ferreux unis à un atome de sulfure ferrique, = Fe^3Fe . — C'est cette combinaison qui se forme presque toujours quand on prépare du sulfure de fer artificiellement.

On peut obtenir ce sulfure par plusieurs procédés différents, et les chimistes s'en servent très-fréquemment pour préparer du gaz sulfide hydrique.

1^o On mêle intimement un peu d'oxyde ferrique, par exemple des battitures en poudre fine, avec du soufre, et on chauffe le mélange dans un vase à l'abri du contact de l'air; il se dégage du gaz acide sulfureux, et il reste du sulfure de fer.

2^o On chauffe une barre de fer devant le soufflet d'une forge, jusqu'au point qu'on pourrait la braser, et qu'elle lance des étincelles; alors on la retire du feu, et on la frotte avec du soufre au-dessus d'un vase plein d'eau. Le sulfure de fer fondu coule alors dans le vase, où il se refroidit; après quoi on le sépare du soufre fondu, qui a coulé en même temps que lui.

3^o On chauffe une barre de fer jusqu'au rouge blanc, et on introduit l'extrémité rouge dans un creuset, dans lequel on a mis du soufre. Le fer brûle dans la vapeur de soufre dont le creuset se remplit, et le sulfure de fer coule au fond. Dès qu'il ne se forme plus de sulfure, on chauffe de nouveau la barre, et on remet du soufre dans le creuset; on continue ainsi jusqu'à ce que le creuset soit plein de sulfure. Cette méthode, que *Gahn* a employée le premier, est celle qui donne du sulfure de fer avec le plus de facilité et le moins de frais. Comme les creusets d'argile se gercent ordinairement pendant l'opération, il est préférable de se servir d'un vase en fonte.

4^o On chauffe de la tournure de fer dans un creuset de Hesse jusqu'au rouge vif, puis on y ajoute du soufre en quantité suffisante. Le fer s'enflamme, et toute la masse entre en fusion. Mais le sulfure ainsi préparé est souvent mêlé de fer libre; c'est pourquoi il développe du gaz hydrogène pendant la dissolution.

Il est probable que le persulfure de fer et le sulfure ferreux se combinent encore en d'autres proportions que celles dont il a été question.

Stromeyer a fait l'analyse d'un sulfure de fer naturel, qui contenait 44 pour cent de soufre. Ce nombre s'accorde avec une proportion telle que les deux sulfures renfermaient la même quantité de soufre.

Il est à présumer qu'en précipitant le fer de ses dissolutions par le sulfure de potassium, on peut l'obtenir combiné avec des quantités de soufre plus grandes encore que celle qui entre dans la composition de la pyrite; mais ces combinaisons n'ont point été examinées.

Il est difficile de décider si la solution du sulfure de fer dans le fer fondu a des limites déterminées ou non. Il paraît que ces substances s'unissent par la fusion en toutes proportions, comme

un métal s'allie à un autre. Une très-petite quantité de soufre que l'on met, à une haute température, en contact avec le fer le plus ductile, détruit, à la chaleur rouge, la ductilité du métal, et le rend cassant à chaud. Il faut même si peu de soufre pour rendre le fer cassant, qu'on ne parvient souvent à découvrir sa présence que par une analyse chimique très-exacte (1).

Le fer et le soufre agissent l'un sur l'autre, déjà à la température ordinaire de l'air, quand en même temps on les met en contact avec de l'eau. De là résulte, lorsqu'on opère en vases clos, un mélange de sulfure de fer et de sulfate ferreux. A l'air libre, ces deux corps absorbent de l'oxygène et passent à l'état de sulfate. Quatre grammes de soufre et huit grammes de limaille de fer, dont on fait avec de l'eau une pâte épaisse, et que l'on place dans une soucoupe, sous une cloche contenant un litre d'air, absorbent tout l'oxygène, et laissent le nitrogène. C'est de cette manière que *Scheele* commença ses essais intéressants sur la composition de l'air atmosphérique. Si l'on fait avec de la limaille de fer, moitié autant de soufre et d'eau, une pâte épaisse, du poids de plusieurs livres, la masse commence à s'échauffer au bout de quelques heures, et finit par devenir si chaude, qu'elle s'enflamme. Si l'on opère sur une quantité plus considérable, par exemple sur 25 à 50 kilog., qu'on l'enfouisse dans la terre, et qu'ensuite on tasse un peu le terrain, au bout de quelque temps la masse, devenue rouge, fait sauter la terre. On a cherché à imiter ainsi les volcans. Cette action réciproque entre le soufre et le fer dépend de l'affinité qu'ils ont pour l'oxygène, et de l'affinité qu'a l'acide qui prend naissance, pour l'oxyde ferreux qui se forme en même temps. Pendant longtemps on s'est appuyé sur cette expérience, pour répandre quelque lumière sur l'origine des éruptions volcaniques; mais les produits des feux souterrains montrent assez qu'ils proviennent d'une autre cause (2). Le sulfure de fer qu'on rencontre ordinairement dans le règne minéral n'est pas sujet à

(1) Quand on plonge dans de l'eau du fer cassant à chaud, qu'on a d'abord chauffé jusqu'au rouge, les vapeurs qui se forment ont l'odeur du gaz sulfide hydrique. Lorsqu'on verse de l'eau sur des scories de fer cru contenant du soufre, elles répandent aussi une forte odeur de gaz sulfide hydrique, ce qui permet aux ouvriers de reconnaître ce défaut.

(2) Je ne dois pas passer sous silence l'hypothèse hardie de *Davy*, que les parties intérieures de la terre sont peut-être des combinaisons des radicaux des terres avec le soufre, le fer et d'autres métaux, qui, lorsqu'elles se trouvent en contact avec de l'eau,

ce changement, parce qu'il contient tant de soufre que si celui-ci passait à l'état d'acide, la quantité d'acide sulfurique serait double de celle qu'il faudrait pour saturer l'oxyde ferreux produit; s'il était doué de la propriété de décomposer l'eau sous l'influence des acides, et de se dissoudre dans ces derniers, il fournirait une fois plus de soufre que le gaz hydrogène ne pourrait en absorber. Cette circonstance fait que le persulfure de fer n'est attaqué, ni par les acides (l'acide nitrique et l'eau régale exceptés), ni par l'air, ni par l'eau. Il paraît que, dans ce cas, le soufre qui serait mis en liberté s'oppose à ce que la composition ait lieu.

6. *Sulfide ferrique*. Comme l'acide ferrique, il n'a pu être jusqu'à présent obtenu à l'état isolé; mais, d'après *H. Rose*, on l'obtient combiné avec le sulfure de potassium, lorsqu'on fait arriver du gaz sulfide hydrique dans une solution alcaline de ferrate potassique: le gaz est absorbé pendant que la liqueur devient de plus en plus foncée, et enfin noire. En l'étendant ensuite avec beaucoup d'eau, de manière à la rendre transparente, on obtient une solution limpide d'un vert foncé de sulfoferrate potassique, qui n'est décomposé ni par la dilution ni par l'ébullition. Si la liqueur est, au contraire, concentrée, elle se décompose par l'ébullition: il se précipite du sulfure de fer noir, pendant que le sulfure de potassium passe à un degré de sulfuration plus élevé. La solution étendue prend, à une température voisine de son point d'ébullition, une couleur brune; mais, par le refroidissement, elle repasse au vert. On peut la conserver longtemps sans qu'elle se décompose, même dans un vase ouvert. Dans les recherches analytiques, le composé en question a été souvent produit, sans qu'on s'en aperçût, lorsque des sels ferriques sont précipités par le sulfhydrate ammoniac, qui, par une longue conservation, a passé à l'état de bisulfure: la liqueur éclaircie devient d'un vert foncé, et ne peut être dépouillée du sulfide ferrique que par une digestion prolongée à l'air libre.

Avant de quitter les sulfures de fer, je vais dire quelques mots d'une combinaison dont la composition n'est pas encore bien connue. Si l'on fait fondre un mélange d'oxyde ferrique rouge et de

s'oxydent à ses dépens, produisent les tremblements de terre et les volcans, et qui, fondus par la chaleur qui résulte de leur oxydation, donnent naissance à la lave et aux autres produits volcaniques.

soufre dans une cornue de verre, sans élever la chaleur jusqu'au rouge, mais en chauffant assez pour que le soufre en excès soit distillé, il se dégage du gaz acide sulfureux, et il reste une poudre foncée d'un brun châtain. Cette poudre est fortement attirée par l'aimant, prend feu à une chaleur modérée, brûle comme de l'amadou, et se dissout avec lenteur dans les acides, en donnant naissance à un sel ferreux, sans qu'il se dégage de gaz sulfide hydrique. Cette combinaison se forme également quand on fait chauffer de la pyrite jaune, en poudre grossière, dans des vases mal fermés, de manière à chasser le soufre; la masse calcinée se combine, pendant le refroidissement, avec de l'oxygène, et conserve très-peu de tendance à se dissoudre dans les acides, avec dégagement de sulfide hydrique.

Phosphure de fer. Le fer se combine facilement avec le phosphore, quand on fait fondre un mélange d'acide phosphorique, de charbon en poudre et de limaille de fer; ou, d'après *Woehler*, en exposant un mélange de 4 parties de limaille de fer, 5 parties d'os calcinés, à $\frac{1}{4}$ parties de sable quartzeux broyé fin et 1 partie de charbon en poudre, à une température suffisante pour fondre le silicate calcique qui se produit. Le phosphure de fer obtenu par ce moyen a une couleur plus blanche que l'acier, et une dureté extraordinaire; il est très-cassant, et susceptible du plus beau poli. Plus fusible que la fonte de fer, il n'est pas rare qu'il cristallise en prismes par le refroidissement. Il paraît susceptible d'être fondu dans toute proportion avec le fer. Pour l'avoir à un degré déterminé de combinaison, on mêle du phosphate ferreux avec un quart de son poids de charbon en poudre. On introduit le mélange dans un creuset, et on le réduit par un feu de forge (1). On obtient un culot métallique fondu, qui a la couleur et l'éclat du fer. Il est cassant, et facile à réduire en poudre; sa cassure est grenue, et d'une couleur un peu plus foncée que celle de l'acier. Il n'est point magnétique, et, quelque fine que soit sa poudre, l'aimant ne l'attire pas: ce phosphure n'est dissous ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide chlorhydrique, et il ne se dissout que diffici-

(1) Dans cette expérience, il faut employer un excès de phosphate; car si le charbon était prédominant, il chasserait une partie du phosphore, et on obtiendrait un mélange de fonte et de phosphure de fer; en traitant ce mélange par l'acide chlorhydrique, la fonte est dissoute, tandis que le phosphure de fer reste sous forme d'une poudre métallique.

lement dans l'acide nitrique concentré et dans l'eau régale. Chauffé au chalumeau, il entre aisément en fusion, et retient très-longtemps son phosphore, même au feu d'oxydation. Il est formé de 77 parties de fer et 23 parties de phosphore. Le métal y est combiné avec la moitié du phosphore qui serait nécessaire pour former avec l'oxyde ferreux un phosphate neutre; c'est-à-dire qu'il contient 4 atomes de fer et 2 de phosphore, = Fe^2P ; par conséquent la chaleur volatilise, pendant sa formation, la moitié juste du phosphore qui était contenu dans le sel. Il serait intéressant de rechercher si l'on obtiendrait un plus haut degré de combinaison du fer avec le phosphore, en faisant passer un courant de gaz hydrogène sur du phosphate ferreux neutre, préalablement chauffé jusqu'au rouge naissant. D'après *H. Rose*, on obtient avec beaucoup de facilité un phosphure de fer en calcinant de la pyrite pulvérisée Fe , dans une atmosphère de gaz phosphure hydrique, à une température insuffisante pour décomposer la pyrite. Il se dégage du gaz sulfide hydrique, et il reste un phosphure de fer noir, pulvérulent, tout à fait insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'acide nitrique et dans l'eau régale. Sa composition peut être exprimée par la formule Fe^3P^2 ou $\text{FeP} + \text{FeP}$.

Une petite quantité de phosphure de fer qui se trouve dissoute dans une grande quantité de fer métallique diminue, à la température ordinaire, la ténacité de ce dernier, et fait qu'il casse facilement à cette température, quoiqu'il soit, à la chaleur rouge, aussi ductile que le fer de bonne qualité. Tous les minerais de fer qui contiennent du phosphate calcique, et surtout un phosphate de fer, donnent une fonte qui contient du phosphore, et qui peut être employée à la fabrication d'objets coulés, mais qui est impropre à la fabrication du fer en barres. Quand on fait dissoudre dans les acides un pareil fer cassant à froid, le phosphore passe à l'état d'acide phosphorique; si l'on sature l'acide libre qui se trouve dans la dissolution, soit par un alcali, soit par l'oxyde ferreux, et qu'on laisse la liqueur exposée à l'air pendant quelque temps, il se précipite une poudre blanche, qui est du phosphate ferrique. *Bergman*, qui fit le premier cette remarque, ayant trouvé que la poudre blanche pouvait être réduite par le charbon en une masse métallique d'un gris d'acier, la considéra comme un métal particulier, auquel il donna le nom de *siderum*; mais

Klaproth a fait voir que ce métal contient du fer et du phosphore, et *Scheele* a prouvé que la poudre blanche est du phosphate ferrique.

Carbure de fer. Le fer a beaucoup d'affinité pour le carbone ; mais les différentes proportions dans lesquelles il peut se combiner avec lui ne sont pas bien déterminées. Autrefois on regardait le graphite comme un surcarbure de fer. J'ai déjà dit, en parlant du charbon, que cette substance n'est que du carbone sous une forme particulière, qui contient accidentellement du fer, mais dans laquelle ce métal n'entre jamais comme corps essentiel à son existence. Les plus hauts degrés de carburation du fer s'obtiennent en soumettant des sels de fer à acides végétaux, dans des vases clos, à la distillation sèche; alors il ne reste à la fin que du fer et du carbone combinés ensemble. Mais, jusqu'à présent, ces combinaisons n'ont pas été soumises à un examen spécial, parce qu'on les a regardées comme de simples mélanges de carbone et d'oxyde ferreux. Les seules qui aient attiré l'attention des chimistes sont celles qui se forment quand on décompose par la distillation sèche, à une température élevée, les doubles cyanures anhydres de fer et d'un autre métal. Les cyanures doubles des radicaux des alcalis et des terres alcalines sont décomposés à la chaleur rouge, de telle sorte que le nitrogène du cyanure de fer se dégage à l'état de gaz, et laisse le fer combiné avec le carbone du cyanogène, pendant que le cyanure alcalin reste intact. Les cyanures doubles, formés par les radicaux des terres alcalines, donnent du carbure de fer déjà à une température que supporte encore le verre; mais ceux formés par les radicaux alcalins exigent pour cela une température bien plus élevée. Si l'on ajoute de l'eau à la masse calcinée, le cyanure alcalin se dissout, tandis que le carbure de fer reste sous forme d'une poudre noire. Le meilleur moyen pour obtenir cette combinaison à l'état de pureté consiste à distiller dans une cornue du cyanure ferros-ammonique. Il passe d'abord, en même temps que l'eau, du cyanure ammonique, puis il se dégage du gaz nitrogène. Si, vers la fin de l'opération, on fait rougir le carbure de fer restant, il prend feu, et paraît brûler, pendant un instant, comme du gaz oxygène; mais ce phénomène disparaît rapidement. Si une partie du cyanure de fer a échappé à la décomposition, elle se décompose pendant cette élévation rapide de température, et du gaz

nitrogène se dégage avec violence. Ce phénomène de lumière a la plus grande analogie avec celui qu'on observe quand on chauffe l'hydrate ferrique; il repose sur ce que le carbure de fer passe d'une modification isomérique à une autre. Le carbure de fer ainsi obtenu est une poudre noire, sans consistance, qui s'enflamme à une température peu élevée, et brûle comme de l'amadou, en laissant un poids d'oxyde ferrique égal au sien. Sa composition est telle, que si le fer se transformait en oxyde ferreux, et le carbone en acide carbonique, ce dernier absorberait quatre fois autant d'oxygène que le premier; par conséquent il contient 1 atome de fer et 2 atomes de carbone, $= \text{FeC}^2$. En chauffant de même du bleu de Prusse pur dans des appareils distillatoires, on obtient de l'eau, un peu de cyanure ammonique et beaucoup de carbonate ammonique, et il reste dans la cornue du carbure de fer, qui produit un phénomène de lumière semblable à celui dont nous venons de parler. Dans ce carbure, le charbon absorbe trois fois autant d'oxygène que le fer; et 100 parties, après avoir subi la combustion, qui s'opère tout aussi facilement que celle du précédent, laissent 108,28 parties d'oxyde ferrique rouge. D'après cela, il contient 2 atomes de fer et 3 atomes de carbone $= \text{FeC}^3$. On ne connaît point de méthode pour préparer un carbure de fer dans lequel le carbone et le fer soient réunis dans les mêmes proportions que dans le carbonate ferreux, c'est-à-dire, dans lequel il y ait 1 atome de fer pour 1 atome de carbone.

Je dois rappeler ici le même mode d'action qui a lieu pour le cyanure argentique (tom. I, pag. 321), lorsque celui-ci sert à la formation du paracyanure argentique; et j'ajouterai que le fer ne retient pas le nitrogène, mais que ce dernier se dégage à la chaleur rouge, et laisse du carbure de fer.

Le fer absorbe le carbone par la fusion; c'est ce qui se voit dans nos hauts fourneaux. Dans la partie supérieure du haut fourneau, le minerai est réduit, par le gaz oxyde carbonique, à l'état de fer métallique; celui-ci se combine ensuite avec le carbone de deux manières différentes: 1^o par le contact immédiat avec les charbons incandescents, à une température élevée; 2^o parce que le fer, dans les parties plus chaudes du haut fourneau, enlève du carbone au gaz oxyde carbonique, qui se change ainsi en gaz acide carbonique. Suivant *le Play et Laurent*, lors-

qu'on ferme hermétiquement l'extrémité d'un tube de porcelaine disposé dans un fourneau convenable, qu'on introduit ensuite dans le tube un morceau de minerai de fer et un morceau de charbon, l'un et l'autre placés dans des vases de porcelaine séparés, et qu'on adapte, au moyen d'un bouchon de liège, à l'extrémité ouverte du tube, un tuyau de verre recourbé et se rendant dans une cuve à mercure; enfin, lorsqu'on maintient l'endroit du tube où se trouvent les deux vases de porcelaine, pendant plusieurs heures, à une forte chaleur rouge, on voit que le minerai de fer se change à la fin en carbure de fer. Voici ce qui se passe : L'oxygène de l'air du tube se convertit, aux dépens du charbon, en gaz oxyde carbonique, qui à son tour se transforme, aux dépens de l'oxyde ferrique, en gaz acide carbonique; ce dernier enlève de nouveau du carbone aux fragments de charbon, et repasse à l'état de gaz oxyde carbonique. Il se produit aussi du gaz oxyde carbonique aux dépens de l'oxygène de l'oxyde ferrique : le volume du gaz est augmenté, et le tube à dégagement est de temps en temps traversé par une bulle de gaz. Au commencement il ne s'opère que la réduction du fer; mais, à mesure que celle-ci fait des progrès, le gaz oxyde carbonique est, d'après les données indiquées, décomposé par le fer métallique, qui enlève au gaz la moitié de son carbone, et le gaz, changé en gaz acide carbonique, absorbe de nouveau du carbone : ceci dure jusqu'à ce que le fer se soit combiné avec une quantité déterminée de carbone; toute action s'arrête alors.

Le produit ainsi formé est une véritable combinaison chimique de carbone et de fer. Mais lorsqu'on fait fondre ce composé en contact avec du charbon, il en absorbe quelques centièmes de son poids, dont la plus grande partie cristallise en écailles avant que le fer fondu vienne à se solidifier par le refroidissement : ces cristaux peuvent souvent devenir très-gros, si le refroidissement se fait lentement; le composé chimique de carbone et de fer se solidifie autour, et forme une masse brune, à cassure écailleuse, qui se laisse marteler et aplatir sous le marteau. Lorsque le produit fondu du carbone dans le carbure de fer est rapidement versé dans l'eau froide, il se prend sur-le-champ en une masse blanche, cassante et dure, dont les angles rayent le verre.

La *fente* est une semblable combinaison du fer avec le carbone, plus fusible que le fer doux; elle renferme en outre une plus ou

moins grande quantité de charbon, qui s'y est déposé sous forme d'écaillés. Il y a autant d'espèces de fonte qu'il peut se trouver de corps étrangers dans les minerais; mais, en général, on en distingue trois principales :

1^o *Fonte noire*. Elle a une couleur foncée, est un peu molle, et prend l'empreinte du marteau. Elle est cassante, et sa cassure, à gros grains, laisse apercevoir distinctement des paillettes de graphite qui s'y trouvent mêlées. Elle est plus fusible que les autres sortes de fonte; et quand elle est refroidie lentement, il se dépose du graphite à sa surface. C'est elle qui contient la plus grande proportion de carbone, et on l'obtient quelquefois dans les hauts fourneaux, quand on a été obligé d'employer trop de charbon, proportionnellement au minerai.

2^o *Fonte grise*. Elle est douée d'une solidité et d'une ténacité considérables. Sa cassure est grenue. On peut la tourner et la forger. On s'en sert pour couler divers objets, et principalement des bouches à feu. Elle provient des minerais de bonne qualité, quand le haut fourneau marche convenablement. Lorsque, par l'emploi d'une trop grande quantité de charbon proportionnellement au minerai, elle commence à se rapprocher de la nature de la fonte noire, on lui donne le nom de *fonte truitée*.

3^o *Fonte blanche*. Il y en a deux sortes; l'une provient du minerai manganésifères, qu'on a traité dans le haut fourneau, comme à l'ordinaire; l'autre se forme quand on a employé une proportion de minerai trop grande relativement à la quantité de charbon. Elle est d'un blanc d'argent, cassante, et si dure que le verre en est rayé. Elle ne prend point l'empreinte du marteau. Sa cassure est cristalline, et l'on y trouve quelquefois de très-grandes surfaces cristallisées. Un changement subit de température la fait casser comme du verre.

Dans ces derniers temps, on a commencé à fabriquer différents objets avec de la fonte, comme des couteaux, des ciseaux, de petits clous, etc., qui d'ordinaire se font en fer forgé ou aciéré; et on a découvert pour cette fabrication un moyen de diminuer la dureté de la fonte, et de lui enlever ainsi la propriété qu'elle possède de casser comme du verre. C'est ce qu'on appelle *adoucir* la fonte, opération qui consiste à envelopper la pièce coulée d'une matière pulvérulente, à l'y tenir pendant longtemps au rouge, et à la laisser refroidir avec l'enveloppe. On crut d'abord que la

fonte se convertissait en fer malléable par la combustion du charbon. C'est *Réaumur* qui eut cette idée, et *Lucas* exécuta l'opération, en enveloppant la fonte d'un mélange d'hématite en poudre et de carbonate calcique; mais l'expérience a prouvé que la nature chimique du fer n'est pas changée par cette opération, et qu'on arrive au même résultat en chauffant la fonte dans du sable, ou dans du charbon en poudre. Le changement que la fonte subit dans ce cas est donc analogue à celui qu'éprouve l'acier quand on le fait recuire, et le verre quand il est refroidi lentement.

Quand la fonte reste longtemps sous l'eau, elle se décompose; l'acide carbonique contenu dans l'eau dissout le fer et l'entraîne: il reste une masse grise, qui ressemble au graphite. Lorsqu'on retira de l'eau, il y a quelques années, les canons d'un vaisseau qui avait coulé à fond, cinquante ans auparavant, aux environs de Carlsrona, on les trouva au tiers convertis en une pareille masse poreuse; à peine étaient-ils à l'air depuis un quart d'heure, qu'ils commencèrent à s'échauffer tellement, que l'eau qui y restait encore s'échappa sous forme de vapeur, et qu'il fut impossible d'y toucher. Depuis, *Macculloch* a observé que le corps analogue au graphite qui se forme ainsi présente toujours ce phénomène, et que ce corps s'échauffe presque jusqu'au rouge, en absorbant de l'oxygène. On ne sait pas précisément ce qui se passe dans ce cas.

C'est à *Bergman* que nous devons les premières notions scientifiques sur la composition de la fonte. Il trouva que plus elle est noire, moins elle dégage d'hydrogène en se dissolvant dans les acides; d'où il conclut que la fonte était du fer incomplètement réduit, devant contenir en outre du carbone, puisqu'elle laissait du graphite pour résidu. Plus tard, on a tiré des expériences de *Bergman* cette conclusion, que la fonte était une combinaison triple de fer, d'oxygène et de carbone; et quoique d'anciens chimistes eussent cherché à prouver qu'à la température où le fer se forme, une pareille combinaison ne saurait subsister, cette opinion fut cependant adoptée. On a regardé comme un fait favorable à l'existence d'un pareil composé, le bouillonnement que la fonte paraît éprouver pendant l'affinage, phénomène que nous avons attribué à l'oxydation du carbone contenu dans le fer aux dépens de l'oxygène des scories mêlées avec le métal. Si l'on obtient moins de gaz hydrogène quand on dissout la fonte dans les acides que quand on y dissout le même poids de fer en barres, cela tient,

d'une part, à ce que la fonte contient du carbone, qui diminue d'autant la quantité de fer à dissoudre ; et, de l'autre part, à ce que le carbone de la fonte se combine avec l'hydrogène ; d'où résulte une huile volatile qui est entraînée par le gaz hydrogène, et se condense dans l'eau du récipient, ainsi que du gaz carbure d'hydrogène, dans lequel le gaz hydrogène est réduit à la moitié du volume qu'il occuperait, s'il était à l'état de gaz hydrogène pur. J'ai analysé avec soin une espèce de fonte manganésifère de Lekebergslag, et je l'ai trouvée composée de 91,53 parties de fer, 4,57 de manganèse, et 3,9 de carbone (y compris des traces de silicium et de magnésium). Il n'y eut donc aucune perte qu'on aurait pu attribuer à la présence de l'oxygène.

En outre, la fonte renferme toujours un peu de silicium, quelquefois du magnésium, du chrome et du phosphore. Quand on la dissout dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, il se dégage un gaz hydrogène fétide ; si l'on fait passer ce gaz à travers un flacon rempli d'alcool, celui-ci prend la même odeur, et devient laiteux quand ensuite on l'étend d'eau. Ce trouble provient d'une huile volatile qui résulte de la combinaison du carbone contenu dans la fonte, avec une proportion déterminée de l'hydrogène et de l'oxygène de l'eau, et qui se dépose en partie sur la paroi intérieure du tube qui conduit le gaz ; de sorte que, lorsqu'on y verse de l'eau, celle-ci s'écoule comme elle ferait sur du verre enduit de graisse. Le gaz hydrogène que l'on fait passer par un flacon au fond duquel se trouve une couche d'acide sulfurique concentré, et qui touche au tube de dégagement, absorbe, suivant *Schrötter*, cette huile, et le gaz se dégage sans odeur jusqu'à ce que l'acide commence à être saturé d'huile. L'acide se colore ainsi d'abord en jaune, puis en rouge foncé. Versé, ainsi saturé, dans une grande quantité d'eau froide, l'acide abandonne l'huile, qui se sépare peu à peu, et qui, recueillie, est verdâtre, et présente quelque consistance. Elle a l'odeur du pétrole, et paraît en avoir aussi la composition ; en d'autres termes, elle paraît être une combinaison de carbone avec l'hydrogène, sans oxygène. L'huile ainsi recueillie diffère cependant de celle qui est précipitée dans l'alcool. L'acide sulfurique a, en effet, la propriété de dissoudre plusieurs huiles volatiles, sans les décomposer ; mais, étant ensuite précipitées par l'eau, elles se trouvent dans une modification isomérique toute différente ; leur point d'ébullition est d'ordi-

naire plus élevé. Lorsqu'on dissout la fonte dans l'acide sulfurique étendu, il reste une masse charbonneuse qui, reçue sur un filtre, ressemble à de la graisse, et contient une certaine quantité de l'huile volatile et fétide dont je viens de parler. Cette masse est formée de carbone et d'acide silicique; et quand le fer contient du phosphore ou de l'arsenic, on en retrouve une partie dans ce résidu, combiné avec du fer. Il est remarquable que l'acide chlorhydrique donne un résidu moins charbonneux et moins d'huile; de sorte que le résidu, au lieu d'être noir, comme celui que laisse l'acide sulfurique, est gris et quelquefois blanc. Si l'on dissout la fonte dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale, il se dégage du gaz oxyde nitrique et un peu d'acide carbonique, et il se dépose de petites paillettes cristallines, noires, et douées de l'éclat métallique; ces cristaux sont du graphite, et se dissolvent dans une nouvelle quantité d'acide. La précipitation de ces paillettes prouve que, dans la masse de fonte qui est à l'état de fusion, il se sépare, pendant la solidification, une combinaison cristallisée de carbone et de fer, qui se trouve probablement dissoute et répartie uniformément dans la masse, tant que la température de celle-ci est élevée. Lorsqu'on fait bouillir ces paillettes avec de l'acide chlorhydrique concentré, il s'y dissout du fer avec dégagement de gaz hydrogène, tandis que les paillettes se réduisent en une poudre noire. Après que tout a été complètement dissous, il reste une poudre d'un brun foncé, soluble en petite quantité dans l'eau bouillante, qu'elle colore en brun jaunâtre, et d'où elle se précipite par le refroidissement. Elle est insoluble dans les acides, mais elle est dissoute par les alcalis caustiques, et forme avec eux une liqueur opaque, de couleur brune presque noire, et d'où les acides la précipitent sans qu'elle soit altérée. Séchée et allumée en un point, elle brûle comme de l'amadou, et donne une cendre rougeâtre. En un mot, cette poudre a tous les caractères de la *matière extractive* qui se rencontre dans la terre végétale, et qui est une des dernières substances dans lesquelles se résolvent les corps organiques pendant la putréfaction. Le composé en question renferme du nitrogène, si l'on emploie de l'eau régale pour la dissolution; il a les caractères d'un acide, ainsi que je le dirai avec plus de détails à propos de la décomposition spontanée des matières végétales. Il est remarquable que quand la fonte contient du magnésium, on n'en rencontre presque pas dans la dissolution,

et que la plus grande portion entre, comme partie constituante, dans cette matière végétale artificielle : en calcinant cette dernière, et traitant les cendres par un acide, la magnésie se dissout. Il est évident que ce corps se forme, soit aux dépens du carbone contenu dans la fonte, de l'hydrogène de l'eau et de l'oxygène de l'acide nitrique, soit en s'emparant du magnésium et du silicium dans les mêmes proportions inconnues que celles dans lesquelles ces corps se rencontrent dans la nature organique. Si l'on verse un alcali dans la dissolution de la fonte, la liqueur conserve sa couleur jaune, même après la précipitation de tout le fer; et cette couleur provient d'une proportion de matière semblable à de l'humine dissoute par l'alcali.

Il importe souvent, pour la fabrication du fer, de connaître la composition de la fonte employée. Nous dirons dans le dernier volume, à l'article *Analyse*, comment on y arrive.

L'*acier* est du fer contenant moins de carbone que la fonte; il unit à la ductilité du fer pur la dureté et la fusibilité de la fonte. Pour préparer l'acier, il existe différentes méthodes, qui toutes ont pour but de combiner le fer purifié avec une certaine quantité de carbone, mais qui fournissent des qualités différentes d'acier. Si l'on tient, pendant quelques instants, une barre de fer plongée dans de la fonte liquide, celle-ci lui cède du carbone et la transforme en acier. Si l'on tient, pendant quelque temps, de la fonte à l'état de fusion sous une couche de scories, une certaine quantité de carbone brûle, et l'on obtient de l'*acier brut*. Cet acier est souvent de mauvaise qualité, parce que le procédé à l'aide duquel on le fabrique ne peut pas être exécuté avec la précision nécessaire. On forge ensuite l'acier brut en barres étroites et minces, dont on en réunit 12 à 15 en les brasant, puis on réduit la masse en barres étroites et carrées, qui sont désignées sous le nom d'*acier corroyé*. Quand on place alternativement, dans de grandes caisses bien lutées, des barres de bon fer, surtout d'une espèce qui contient du manganèse et des couches de charbon en poudre, et qu'on les expose pendant plusieurs jours au rouge blanc, le fer absorbe du carbone sans entrer en fusion, et, en retirant les barres, on les trouve totalement converties en acier. On conçoit, du reste, qu'une calcination trop ou trop peu prolongée donne de l'acier trop dur ou trop mou, et que la durée de l'opération et le degré de chaleur sont de la plus haute impor-

tance. On appelle cet acier *acier de cémentation*. Sa surface est souvent couverte d'une quantité de bulles plus ou moins grandes, qui paraissent provenir de substances gazeuses, que le fer a chassées du charbon pendant la combinaison. Au lieu de cémenter le fer dans du charbon en poudre, *Mac-Intosh* prépare l'acier de cémentation en chauffant le métal dans un courant lent de gaz carbure d'hydrogène, analogue à celui dont on se sert pour l'éclairage. Par ce moyen, le fer se convertit bien plus promptement en acier; en continuant de chauffer, après avoir bouché l'ouverture qui donne accès au gaz, le carbone se distribue avec plus d'uniformité. Le métal décompose le gaz, s'empare d'une partie de son carbone, et finirait par se transformer en fonte, si l'on continuait l'opération.

Quand on fait fondre l'acier de cémentation, qui contient toujours plus de charbon à l'extérieur qu'à l'intérieur, sous une couche de verre en poudre, on obtient de l'*acier fondu*, qui est préférable à l'acier de cémentation, en ce que sa masse est partout homogène, ce qui le rend plus propre à la fabrication des objets qui demandent un beau poli.

Quoiqu'une certaine quantité de carbone soit nécessaire à la bonté de l'acier, cette condition ne suffit cependant pas pour produire un acier de première qualité; il faut qu'il contienne, en outre, du manganèse, du phosphore, et peut-être même de l'arsenic. C'est pourquoi tous les minerais manganésifères donnent un fer plus propre à la fabrication de l'acier, que ceux qui ne contiennent point de manganèse. C'est encore pour cela qu'en ajoutant du charbon animal, en certaines proportions (et ce fait est connu depuis très-longtemps), au charbon de bois qu'on emploie pour la fabrication de l'acier, celui-ci est meilleur que quand on a employé du charbon de bois seul. *Vauquelin* trouva, par l'analyse de plusieurs espèces d'acier de bonne qualité, qu'elles contenaient du manganèse, du phosphore, du silicium et du magnésium, quoique ces deux derniers corps fussent en très-petite quantité. *Faraday* et *Stodart* ont démontré, il y a peu de temps, qu'en ajoutant à l'acier une très-petite proportion de rhodium ou d'argent, il en devenait beaucoup meilleur, observation très-importante pour la confection des instruments tranchants; *Berthier* a reconnu que le chrome remplissait le même but. Le rhodium est trop rare pour qu'on puisse l'adopter généralement

pour cet usage ; mais l'emploi de l'argent est d'autant plus facile qu'il n'en faut que $\frac{1}{500}$ du poids de l'acier, ce qui n'augmente pas considérablement le prix de ce dernier.

La couleur de l'acier est plus claire que celle du fer ; son poids spécifique est de 7,8 à 7,9. A la chaleur rouge, il ne peut pas être traité avec autant de facilité que le fer, et il faut beaucoup de précaution pour le travailler au marteau. S'il renferme trop de carbone, il se brise en petits morceaux quand on le soumet à l'action du marteau. Il est plus facile à casser que le fer, et sa cassure n'est pas raboteuse et inégale comme celle du fer ; elle est plus unie, grenue, et d'une couleur plus claire. Quand l'acier, chauffé au rouge, est refroidi tout à coup, par exemple, en le plongeant dans de l'eau froide, il devient dur, et se rompt quand on cherche à le plier. Il n'est plus attaqué par la lime, et raye le verre. Pendant cette opération, connue sous le nom de *trempe*, la surface de l'acier devient nette, et les battitures qui s'y trouvent adhérentes s'en détachent ; le fer, qui, du reste, n'augmente pas de dureté par le même traitement, ne présente pas ce phénomène. Si l'on chauffe l'acier trempé, et qu'on le laisse refroidir lentement, il perd sa dureté, en proportion de la température à laquelle il a été élevé. Un couteau, par exemple, dont le tranchant est trop dur, s'adoucit quand on le plonge dans un pain sortant du four, et qu'on l'y laisse refroidir. Pour proportionner la dureté de l'acier aux différents usages auxquels on le destine, on nettoie et on polit sa surface après la trempe, puis on le chauffe, en se réglant pour la dureté sur les couleurs qu'il prend. Ces couleurs proviennent, à proprement parler, de la formation d'une mince pellicule d'oxyde, qui présente les couleurs de l'arc-en-ciel. Par suite de cette oxydation, l'acier devient d'abord d'un jaune paille, passe ensuite au jaune doré, parsemé de raies pourpres, puis au pourpre, au violet, et enfin au bleu ; à la chaleur rouge, toute coloration cesse, et il se forme à sa surface une croûte épaisse d'oxyde noir. Ces couleurs guident l'ouvrier, et lui apprennent à quelle époque l'acier doit être retiré du feu, pour le refroidir dans de l'eau ou de la graisse. Cette opération est connue sous le nom du *recuit*. La première teinte jaune convient aux ciseaux et aux autres instruments tranchants, qui sont destinés à travailler le fer ; le jaune doré et le commencement du pourpre, pour les ciseaux et instruments

tranchants, à l'aide desquels on travaille des métaux moins durs ; le pourpre, pour les couteaux et les outils destinés aux ouvrages à la main ; le violet et le bleu, pour les ressorts de montre, qui n'acquièrent que par le recuit le degré d'élasticité qu'ils doivent avoir. Comme l'acier trempé ne possède pas la ténacité du fer, on brase ordinairement l'acier avec du fer doux, et quelquefois on acièrè la surface d'objets en fer déjà confectionnés en les faisant rougir un peu, après les avoir enveloppés de laine ou de râpure de corne, ou après les avoir frottés avec un torchon mouillé, et saupoudrés ensuite de cyanure ferroso-potassique bien pulvérisé, et en les retirant pour les tremper et les polir. D'après *Gautier*, il est facile de transformer en acier des objets de fer tout confectionnés ; il suffit, pour cela, de les faire rougir, après les avoir enveloppés de tournure de fonte pulvérisée ; suivant lui, la formation de l'acier est encore plus prompte, et a lieu à une température moins élevée que par le procédé ordinaire.

Aux Indes orientales, on prépare une espèce d'acier qui nous arrive de Bombay, et qui est appelé *wootz*. Il possède des qualités qui le rendent préférable à tout autre acier. *Faraday* a trouvé que le *wootz* contient une petite quantité de silicium et d'aluminium, et il a enseigné la manière de l'imiter. *Faraday* et *Stodart* ont constaté que lorsqu'on prend de la fonte qui contient beaucoup de carbone (celle dont ils se sont servis avait été fondue avec une nouvelle quantité de charbon, et renfermait 5,64 pour cent de carbone), et qu'après l'avoir pulvérisée et mêlée avec de l'alumine pure, on l'expose pendant longtemps à la température nécessaire pour fondre le fer, l'aluminium se réduit, et l'on obtient un petit culot blanc, cassant et à grain fin, qui donne, par la dissolution, 6,4 pour cent d'alumine. Dans un essai, 70 parties d'acier de cémentation ont été fondues avec 4 parties de cet alliage, et, dans un autre essai, 6,7 parties de ce même alliage avec 50 parties d'acier. Dans les deux essais, ils ont obtenu un régule qui ressemblait, sous tous les rapports, au *wootz*. Cet acier laisse paraître des veines foncées et claires, quand, après l'avoir forgé, on attaque sa surface avec de l'acide sulfurique étendu ; c'est ce qu'on appelle *damasquiner*, parce qu'autrefois les lames ainsi préparées se fabriquaient principalement à Damas. La fusion ne détruit pas la damasquinure, car celle-ci reparait sous le marteau.

Faraday l'attribue à ce qu'il se forme, dans l'acier indien, des cristaux qui s'étendent par l'action du marteau, sans que leurs contours se confondent avec la masse environnante, et qu'ils sont ensuite rendus visibles par l'action de l'acide sulfurique étendu. Cependant *Bréant* a essayé de prouver que la présence de l'aluminium n'est pas indispensable dans l'acier damasquiné, et il a obtenu, avec 100 parties de fer en barres et 2 de noir de fumée calciné, de bon acier fondu, qui, après avoir été forgé, se damasquina par l'action de l'acide. 100 parties de fonte grise, mêlée et fondue avec un oxyde qui avait été préparé en calcinant 100 parties de tournure de la même fonte, donnèrent un acier semblable. Depuis longtemps on imite l'acier damasquiné en Europe, et on a cru que les figures qu'on y aperçoit étaient composées de fer et d'acier brasés ensemble. On réunit, en les brasant, des barres d'acier et de fer doux tordues en spirale, et l'on s'en sert ensuite pour fabriquer des lames de sabre, de couteau, etc. Lorsqu'on verse un acide à la surface de cet acier, les parties de fer pur deviennent blanches, tandis que celles d'acier paraissent noires, à cause du carbone mis à nu; la surface des objets ainsi préparés est couverte de stries noires, onduleuses, parce que, dans cette opération, le fer pur et l'acier viennent se placer l'un auprès de l'autre, en stries onduleuses. Plus le nombre de morceaux qu'on a réunis est grand et plus on les a étendus, plus aussi les ondulations sont fines et serrées, et réciproquement.

L'Anglais *Musket* a cherché à déterminer les proportions du carbone qui entrent dans ces différents carbures de fer; et, d'après ses expériences, l'acier fondu ductile contient 0,012 parties de carbone; l'acier fondu ordinaire, 0,01; l'acier dur, 0,011; l'acier cassant, 0,02; la fonte blanche, 0,04; la fonte tachetée, 0,05; et la fonte noire, 0,067. *Bromeis* trouva, dans le fer en barre, de 0,318 à 0,66 pour cent de carbone; dans différentes espèces d'acier, il en trouva de 0,496 à 1,70 pour cent; et, dans la fonte, de 2,55 à 3,82 pour cent.

Borure de fer. Le fer ne paraît s'unir que difficilement au bore, du moins en quantité notable. *C. Descotils* et *L. Gmelin* prétendent qu'en faisant fondre un mélange de fer, d'acide borique et de charbon, le fer se combine avec du bore, prend une couleur plus blanche, et conserve sa ductilité; mais *Arfvedson* n'a pu obtenir ce borure en traitant le borate ferrique, au feu de forge,

par la poussière de charbon. Lorsqu'il fit rougir du borate ferrique dans un courant de gaz hydrogène, le sel se transforma en une masse blanche, métallique, qui se dissolvait dans les acides avec dégagement de gaz hydrogène, et production d'acide borique et d'oxyde ferreux; mais, en la faisant bouillir dans l'eau, celle-ci se chargea d'acide borique, et il resta du fer métallique pur. Cependant *Lassaigne* assure avoir obtenu du borure de fer dans des circonstances semblables. Il précipita du sulfate ferrique neutre par une dissolution de borax, il comprima le précipité pour le débarrasser du liquide, et en fit un cylindre, qu'il sécha, et qu'il exposa dans un courant de gaz hydrogène à la chaleur du rouge blanc. La couleur de ce borure était d'un blanc argentin; sa cassure avait la couleur et le brillant de l'argent; l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ne le dissolvaient que difficilement, parce que le bore, mis à nu, s'opposait à leur action progressive. Mais *Lassaigne* n'a pas traité ce borure de fer par l'eau bouillante, comme *Arfvedson* avait fait pour le sien. D'après *Lassaigne*, ce composé est formé de 77,40 parties de fer, et de 22,57 de bore; mais ces proportions ne s'accordent nullement avec les quantités relatives de fer et de bore contenues dans le borate ferrique précipité et réduit.

Silicium de fer. Le fer se combine aisément avec le *silicium*, quand on fait fondre de l'acide silicique avec de la limaille de fer et du charbon en poudre. La combinaison est cassante ou ductile, suivant la quantité de carbone qu'elle contient. Le *silicium* ne paraît pas nuire à la ductilité du fer, et l'alliage ne s'altère point à l'air, quand la quantité du premier n'excède pas cinq à six pour cent. J'ai possédé du siliciure de fer qui donnait dix-neuf pour cent d'acide silicique, après avoir été dissous dans l'acide chlorhydrique; il était très-mou, et l'on pouvait le marteler à froid en lames très-minces.

Alliages de fer. Le fer s'allie avec la plupart des autres métaux.

Il se combine, à l'aide de la chaleur, avec le *potassium* et le *sodium*, et fond alors plus facilement que le fer pur, surtout quand il est en contact avec l'air. L'alliage est décomposé par l'air et par l'eau.

D'après *Stromeyer*, il est facile d'obtenir une combinaison de fer et de *glucium*, quand on fait fondre un mélange de glucine, de charbon en poudre, et de limaille de fer.

En employant un procédé semblable, je n'ai pu parvenir à pro-

duire un alliage bien net de fer et de *calcium*, tandis qu'en opérant par le *magnésium*, j'ai obtenu des indices plus sensibles de combinaison.

Nous avons vu, par ce qui précède, que le fer se combine avec l'*aluminium*.

Le fer se combine aisément avec le *sélénium*, lorsqu'on fait passer des vapeurs de sélénium sur du fer chauffé au rouge; ce dernier métal s'enflamme et continue à rougir, tant qu'il absorbe du sélénium. Le séléniure de fer, ainsi obtenu, est d'un gris foncé tirant sur le jaune, et jouit d'un éclat métallique. Il est dur, cassant, et à cassure grenue. Chauffé au chalumeau, il abandonne du sélénium, et fond, au bout de quelque temps, en un globule noir, à cassure vitreuse. Le séléniure de fer se dissout dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement de gaz séléniure hydrique. Si on le réduit en poudre, qu'on y ajoute du sélénium, et qu'on chauffe le mélange jusqu'à ce que l'excès de sélénium soit distillé, on obtient un séléniure de fer qui contient une plus forte proportion de sélénium, qui n'est plus soluble dans l'acide chlorhydrique, et qui abandonne du sélénium quand on l'expose à une forte chaleur.

La combinaison du fer avec le *tellure* n'a pas encore été examinée d'une manière précise. On l'obtient aisément, en réduisant, à une douce chaleur, du tellurique ferrique, dans une atmosphère de gaz hydrogène. L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de gaz telluride hydrique; si le sel contient un excès d'acide tellureux, il restera du tellure.

Le fer se combine, par la fusion; avec l'*arsenic*; l'alliage est cassant, et quand on a employé une certaine quantité d'arsenic, le fer perd sa vertu magnétique. 100 parties de limaille de fer, qu'on fait rougir dans une cornue avec 200 parties d'arsenic, retiennent 136 de ce dernier, sans fondre.

La nature nous offre un arséniure de fer blanc, cristallin, cassant, et composé de 1 atome de fer et 2 atomes d'arsenic, = Fe As. Il est exploité à Reichenstein, en Silésie, où on l'emploie pour préparer une très-grande partie de l'acide arsénieux qu'on trouve dans le commerce. En outre, on rencontre assez souvent, dans le règne minéral, une combinaison de sulfure et d'arséniure de fer, qui a reçu le nom de *pyrite arsénicale* ou de *misspickel*. Elle est blanche, douée de l'éclat métallique, et ordinai-

rement cristallisée en prismes ou en octaèdres allongés. Le fer y est partagé également entre le soufre et l'arsenic, qui, transformés en acides, produiraient, chacun à lui seul, un sel neutre avec l'oxyde ferreux que la totalité du fer pourrait former. Par conséquent, il contient 1 atome des deux principes constituants, à l'instar des combinaisons analogues du nickel et du cobalt. Sa composition peut s'exprimer par la formule $\text{FeS} + \text{FeAs}$. Si l'on chauffe du misspickel, dans des vases distillatoires, jusqu'au rouge, on obtient un peu de sulfure d'arsenic, puis de l'arsenic métallique, et il reste enfin du sulfure ferreux, exempt d'arsenic.

Le fer s'unit au *chrome*; on rencontre souvent ce dernier métal dans le fer fabriqué avec des minerais chromifères, mais on peut en séparer une grande partie pendant l'affinage. *Berthier* a essayé d'allier, par la fusion, le chrome à l'acier. Il mêla dix parties de fer chromé naturel avec six parties de battitures de fer, et dix de verre exempt de métal; et en faisant fondre, dans un creuset brasqué, à la chaleur qu'on emploie ordinairement dans les essais des mines de fer, il obtint sept parties de chromure de fer, sous forme d'un régule fondu. Il combina ensuite cet alliage avec de l'acier, dans des proportions telles que l'acier contînt un à un et demi pour cent de chrome. Cet acier parut être très-bon; de même que l'acier indien, il se damasquait, quand, après en avoir poli la surface, on la traitait par de l'acide sulfurique étendu. *Berthier* pense que l'emploi de cet acier serait d'un grand avantage pour la fabrication des lames de sabre et des instruments tranchants.

Le fer se combine aisément avec le *molybdène*. A parties égales, cet alliage est fusible au chalumeau, dur et cassant; sa cassure est grenue, sa couleur d'un gris bleuâtre. Une partie de fer et deux de molybdène forment une combinaison d'un gris clair, infusible au chalumeau, attirable à l'aimant, aigre, et dont la cassure est à grain fin.

Le fer s'unit aussi au *tungstène*. L'alliage est d'un brun clair, dur, rude au toucher, et cassant; sa cassure est compacte.

On peut combiner le fer avec l'*antimoine*; mais, en opérant dans des vases ouverts, ce dernier se volatilise; la combinaison est blanche, dure, cassante, et d'un poids spécifique inférieur à la densité moyenne des deux métaux. L'antimoine paraît contribuer,

plus qu'aucun autre métal, à priver le fer de ses propriétés magnétiques.

Le fer s'allie facilement au *tantale*, quand on fait fondre de l'acide tantalique, avec de la limaille de fer, dans un creuset de charbon; l'alliage est si dur, qu'il raye le verre. Il n'a point de ductilité, est très-difficile à briser, et donne une poudre d'un brun foncé. Les acides le dissolvent, en laissant du tantale métallique à l'état pulvérulent.

Le fer ne paraît pas être susceptible de se combiner avec le *titane*. Dans plusieurs essais que *Faraday* et *Stodart* ont tentés pour réduire le titanate ferrique par la poudre de charbon, le régule fondu ne leur a pas offert la moindre trace de titane. *Vauquelin* et *Hecht* ont obtenu une masse infusible, d'un gris clair, parsemée de points métalliques jaunes, et qu'ils ont regardée comme une combinaison de fer et de titane.

Le fer ductile, la fonte et l'acier, se combinent facilement avec l'or. Un alliage de 11 parties d'or et de 1 partie de fer est d'un jaune gris presque blanc. Il jouit d'une grande ductilité; son poids spécifique est de 16,885, c'est-à-dire, inférieur à la moyenne densité des deux métaux avant leur union. Suivant les calculs de *Hutchett*, 1,000 parties en volume, avant la fusion, en donnent 1014,7 après cette opération. Un alliage de trois parties de fer et d'une partie d'or a la couleur de l'argent, et est attirable à l'aimant. Les ouvrages délicats en acier peuvent être soudés avec l'or.

Le fer et l'acier s'unissent facilement au *platine*, avec lequel on les fait fondre. A parties égales, ils forment, selon *Faraday* et *Stodart*, un alliage qui est susceptible d'un beau poli, et qui ne se ternit pas à l'air. La couleur de ce composé le rend très-propre à la confection des miroirs. Son poids spécifique est de 9,862. Quatre parties et demie de platine et une d'acier donnent un alliage ductile, dont le poids spécifique est de 15,88. Huit parties d'acier et une partie de platine produisent aussi un composé ductile, mais dont la surface devient damasquinée quand on la polit. Une partie et demie de platine pour cent d'acier paraît augmenter les qualités de ce dernier. Les alliages de platine et d'acier sont inaltérables à l'air. Le platine et le fer peuvent être joints en les brasant. *Faraday* et *Stodart* ont réuni, par ce moyen, des fils des deux métaux, et ils ont obtenu une belle damasquinure, en traitant ensuite ces fils comme de l'acier damassé.

Le fer et l'acier s'allient au *rhodium* et à l'*iridium*. *Faraday* et *Stodart* ont trouvé qu'en fondant de l'acier fondu avec un à deux pour cent de rhodium, cet acier devient beaucoup plus dur que le meilleur wootz, et conserve sa ténacité. Il paraît donc que cette combinaison est le meilleur acier qu'on puisse employer à la fabrication des instruments tranchants.

Le fer et l'acier se combinent aisément avec l'*argent*, quand on fait fondre un mélange des deux métaux; mais ils se séparent pendant la solidification, et, par une sorte de liquation, des globules d'argent sortent tout autour de la surface de l'alliage. Quand on martelle cette combinaison, et qu'on la trempe ensuite dans de l'acide sulfurique étendu, on voit qu'elle ne consiste qu'en un tissu de fils d'acier et d'argent placés les uns à côté des autres, qui présente un aspect particulier. Lors même que la quantité d'argent ne s'élève pas au delà de $\frac{1}{400}$ du poids du fer, on s'aperçoit que ce dernier ne se trouve pas à l'état de combinaison avec l'argent. La masse se rouille promptement à l'air, ce qui paraît dépendre d'une action électrique entre les deux métaux, qui s'y trouvent séparés. Si l'on mêle de l'acier fondu avec $\frac{1}{500}$ de son poids d'argent, on obtient, après la fusion du mélange, une combinaison intime, dans laquelle il est impossible de découvrir une trace d'argent libre, même avec la meilleure loupe. L'acier ainsi préparé surpasse de beaucoup le meilleur acier fondu et le meilleur wootz, et ne cède en rien à l'acier qui contient du rhodium. *Faraday* et *Stodart* ont essayé de combiner l'acier avec l'argent, en recouvrant le premier de feuilles d'argent, et le cimentant ensuite; mais l'argent se fondit à la surface de l'acier, sans pénétrer dans l'intérieur.

Le fer et le *mercure* ne s'unissent pas directement. L'addition d'un métal étranger favorise l'amalgamation. Si l'on plonge du fer bien décapé dans un amalgame de potassium, la surface du fer s'amalgame très-fortement, et l'amalgame y reste adhérent, tant qu'il contient du potassium; mais lorsqu'on le plonge dans l'eau, qui enlève le métal alcalin, le mercure se sépare, et la surface du fer reparait tout aussi polie qu'auparavant. On obtient un amalgame de fer et d'étain, en faisant digérer du fer étamé dans du mercure bouillant, jusqu'à ce que le fer ait perdu sa cohésion, et que la masse soit devenue homogène partout. Celle-ci est d'un blanc argentin, tenace, presque ductile, et attirable à l'aimant. Un

autre procédé, pour obtenir un amalgame de fer, consiste à broyer d'abord à sec, puis avec de l'eau, un mélange de limaille de fer, d'alun et de mercure. On a prescrit aussi de préparer un amalgame à parties égales de zinc et de mercure, de le broyer avec la moitié de son poids de limaille de fer pure, d'ajouter au mélange, au bout de quelque temps, du chlorure ferrique pour extraire le zinc; la masse est triturée plusieurs fois de suite avec de nouvelles doses de chlorure; après quoi on la tasse dans un creuset, on la couvre de suif, et on la chauffe, jusqu'à ce que le suif soit transformé en charbon. L'amalgame est dur comme de l'antimoine, et à cassure grenue; il ne se rouille point, et n'exerce aucune action sur l'aimant.

Suivant *Mushet*, le fer se combine en toutes proportions avec le cuivre, pourvu que le fer soit exempt de carbone. Le cuivre ne se combine pas avec la fonte; lorsqu'on ajoute du charbon à un alliage fondu de fer ou de cuivre, il se forme de la fonte pendant qu'il se sépare du cuivre. Parties égales de fer et de cuivre donnent un alliage très-compacte, et d'une couleur rouge plus foncée que celle du cuivre. Si le fer prédomine, l'alliage est moins rouge et moins solide. 95 parties d'acier, fondues avec 5 parties de cuivre, donnent un mélange qui ressemble à l'acier fondu. Avec 90 parties d'acier et 10 parties de cuivre, on obtient une masse à cassure moins rayonnée, et qui présente des grains de cuivre. Avec 20 pour cent de cuivre, la masse qu'on obtient offre encore une texture homogène; mais la face soumise à l'action de la lime a une teinte cuivreuse. Avec un tiers de cuivre, les éléments se séparent: on obtient un régule de cuivre doux au-dessous d'une couche d'acier cuprifère. On prétend qu'une pièce de monnaie de cuivre, jetée dans un haut fourneau, suffit pour rendre mauvaise toute la fonte provenant d'une opération. Cette combinaison est magnétique, même lorsqu'elle ne contient qu'un dixième de fer. D'après *Levasseur*, le fer contenant du cuivre a plus de ténacité que tout autre, et il ne devient cassant qu'entre le rouge brun et le rouge foncé; au-dessus et au-dessous de cette température, il se laisse très-bien forger.

Le *bismuth* ne se combine que difficilement avec le fer; une très-petite quantité de ce dernier suffit pour le rendre magnétique.

Quand on fait fondre un mélange de fer et d'étain, on obtient,

d'après *Bergmann*, deux couches séparées, constituant chacune un alliage particulier : l'un de ces alliages contient, sur une partie de fer, 21 parties d'étain ; il est ductile, un peu plus dur que l'étain, et d'une couleur un peu plus foncée que celui-ci ; tandis que l'autre, formé de 2 parties de fer et de 1 partie d'étain, est un peu ductile, et si dur qu'on ne peut le rayer avec le couteau. *Lassaigne* a décrit un alliage cristallisé d'étain et de fer, qui se forme lorsqu'on distille, dans des cornues de fer, l'amalgame des glaces, pour dissocier le mercure d'avec l'étain. Il se produit au fond du vaisseau de fer et il se dépose au sein de l'étain, qui peut en être séparé, à l'état fondu, par la décantation ; toutefois l'alliage reste couvert d'étain : on l'en débarrasse facilement au moyen de l'acide chlorhydrique bouillant, dans lequel il est peu soluble, et au moyen de l'acide nitrique, qui ne l'attaque point du tout. Cet alliage forme des cristaux, qui ont 5 à 8 millimètres de long et $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ millimètre de large, et qui ressemblent à l'acier poli, pour la couleur et l'éclat. Leur poids spécifique est de 8,373 à +18 degrés ; ils sont cassants, et n'entrent en fusion qu'à une chaleur rouge blanc intense. La poudre, jetée dans la flamme d'une bougie, brûle en lançant de vives étincelles. Ils sont insolubles dans l'eau régale, et ils contiennent 57,9 parties de fer, et 42,1 parties d'étain, proportions qui s'accordent presque exactement avec la formule Sn Fe^3 .

La tôle, recouverte d'étain, porte le nom de *fer-blanc*, et sert à une infinité d'usages. Pour étamer les feuilles de tôle, on les plonge dans de l'acide sulfurique étendu, qui dissout la pellicule d'oxyde ; on les frotte ensuite avec du sable, et on les plonge d'abord dans du suif fondu, puis dans de l'étain, qui est fondu sous une couche de suif. Toute la masse du fer se pénètre alors d'étain, de manière que quand on retire les feuilles, au bout de quelque temps, elles en sont imprégnées de part en part. Il reste à leur surface une légère couche d'étain, qui recouvre le fer ; plus l'étain employé est pur, et plus aussi la surface de l'étain est polie. En Angleterre, on emploie à cet usage l'étain appelé *grain tin* (*voy.* p. 553) ; mais, dans d'autres pays, on se sert de l'étain en saumons, qui donne un étamage très-inégal et nullement poli, de sorte que, pour rendre la surface du fer-blanc unie, on est obligé de la frapper avec un marteau poli. Un Français, nommé *Alard*, a découvert, il y a quelque temps, une méthode pour rendre cristalline la surface du fer-blanc ; il donna le nom de *moiré*

métallique au fer-blanc ainsi préparé. Pour obtenir ce moiré, on chauffe la feuille de fer-blanc jusqu'à ce que l'étain soit fondu à la surface, puis on la refroidit en jetant de l'eau sur l'un des côtés. L'étain prend alors, en se solidifiant, la forme de ramifications cristallines, semblables à celles qui se forment en hiver sur les vitres des croisées; mais cette cristallisation n'est pas immédiatement visible, parce qu'elle se trouve couverte de la pellicule du métal, qui s'est solidifiée la première. Plus le refroidissement est prompt, plus les ramifications sont petites; de manière qu'il dépend entièrement de la volonté du fabricant de les rendre plus ou moins grandes, en variant la température de l'eau qu'il emploie pour refroidir le fer-blanc. Si l'on chauffe assez la feuille en un point pour que l'étain se fonde à partir de ce point vers la périphérie, il se forme une étoile cristalline, ayant ce point pour centre. On peut, à l'aide d'un fer à souder trempé dans de l'étain fondu, dessiner sur le revers de la feuille des lettres ou des figures, qui deviennent visibles de l'autre côté. On couvre de résine le côté sur lequel on veut dessiner, et il faut que le fer à souder soit assez chaud pour fondre l'étain sur lequel on le pose. Pour mettre ensuite la cristallisation à nu, on enduit le côté opposé d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique, qui ne doit pas être très-concentré, sans quoi tout l'étamage serait dissous. Quand les cristaux paraissent avec un éclat suffisant, on plonge la feuille dans de l'eau pure, et on y passe ensuite, à plusieurs reprises, un peu de lessive de potasse caustique, afin d'enlever la pellicule d'oxyde stannique, que l'eau précipite souvent de l'acide; après quoi on rince la feuille avec de l'eau pure. Pour conserver l'éclat des cristaux, il faut recouvrir le fer-blanc d'un vernis transparent. Dans cette opération, l'acide ne dissout d'abord que la couche non cristalline, parce que les parties qui ont cristallisé rapidement et d'une manière irrégulière sont dissoutes plus vite, par tous les dissolvants, que celles qui sont à l'état de cristaux réguliers. Tout acide susceptible de dissoudre l'étain produira ces cristallisations, en y introduisant le fer-blanc; mais il faut toujours que cet acide soit très-étendu. Cependant la méthode qui vient d'être indiquée est la plus sûre. D'après les essais de *Wagenmann*, l'étain a une tendance toute particulière à la cristallisation quand il contient $\frac{1}{500}$ d'argent ou $\frac{1}{200}$ de cuivre. Il résulte de ce que j'ai dit, relativement à la différence qui existe entre le fer-blanc anglais et celui

des autres pays, que le premier seul est propre à la préparation d'un beau moiré ; c'est aussi ce que l'expérience a constaté.

Le fer se combine difficilement avec le plomb. Si l'on fait fondre le mélange des deux métaux, on obtient, d'après les expériences de *Guyton*, deux couches séparées ; la supérieure est du fer contenant un peu de plomb, tandis que l'inférieure est du plomb qui renferme un peu de fer. On peut couvrir le fer d'une mince couche de plomb ainsi que d'étain, et cette couche présente souvent de grands avantages en chimie. (Voy. Chlorure de zinc ammoniacal, parmi les sels de zinc, dans le tome III.)

On ne saurait allier le fer au zinc, parce que ce dernier se volatilise avant que le premier n'entre en fusion. Mais, d'après *Moulin*, la tôle peut être recouverte et imprégnée de zinc, lorsqu'on la tient pendant quelque temps dans un vase rempli de zinc fondu. Suivant les expériences de *Hollunder*, on obtient une masse métallique blanche et cassante, en faisant rougir pendant quelque temps un mélange de fonte pilée et de zinc dans un vase hermétiquement fermé. — Dans ces derniers temps, on a commencé en France à zinguer le fer, d'après un principe analogue à celui de l'étamage. Le fer, couvert d'une couche de zinc, a été appelé *fer galvanisé*. La couche de zinc empêche le fer de se rouiller ; on l'applique sur de la tôle, des clous, etc. On a remarqué que le fer enduit de zinc a acquis une polarité magnétique, et la conserve, sans avoir été exposé à l'influence d'un aimant réel.

Le fer s'unit aisément au nickel. Cet alliage se rencontre à l'état natif dans les pierres météoriques, où le fer contient depuis 3 jusqu'à 10 pour cent de nickel (1). Le fer météorique, que *Pallas* a découvert en Sibérie, paraît contenir les mêmes proportions de nickel. Quand on traite à une douce chaleur un pareil alliage de fer et de nickel par l'acide nitrique, on voit paraître des figures cristallines à la surface ; et si l'on fait bleuir la surface polie, il s'y montre des dessins jaunes, ce qui offre ordinairement un aspect fort beau : ces combinaisons peuvent être imitées par l'art. Elles sont ductiles ; mais quand le nickel y entre pour près d'un dixième,

(1) En général, on évalue trop bas la proportion de nickel, parce qu'on se sert de l'ammoniaque pour séparer l'oxyde niccolique de l'oxyde ferrique, et que cet alcali, comme je l'ai dit à l'article *Nickel*, laisse, sans le dissoudre, une assez grande quantité d'oxyde niccolique, qui est combiné avec l'oxyde ferrique.

elles commencent à perdre leur ductilité; elles se rouillent moins facilement que le fer. Si, au contraire, on fond du nickel avec de l'acier, on obtient, d'après *Faraday* et *Stodart*, un alliage qui a beaucoup de tendance à se couvrir de rouille.

Le fer se combine, par la fusion, avec le *cobalt*. L'alliage est dur et magnétique. On ne connaît pas l'influence qu'exercent diverses proportions de cobalt sur la ductilité du fer.

Le fer est un métal presque indispensable, en raison de son utilité dans différents travaux et dans les arts. Les usages du fer, sous forme métallique, sont généralement connus. A l'état d'oxyde et de sel, il reçoit différentes applications économiques et techniques, et, dans les arts, il sert pour teindre, en peinture, etc. En médecine, c'est un puissant astringent et tonique, et il s'emploie avec succès, soit à l'extérieur, soit à l'intérieur; l'hydrate et les sels ferriques sont plus efficaces que l'oxyde et les sels ferreux, ainsi que l'expérience l'a démontré d'une manière assez générale. La vertu tonique et excitante des préparations de fer les rend nuisibles à tous ceux qui sont atteints de maladies chroniques, dont la cause est l'inflammation d'un organe quelconque, avec ou sans suppuration habituelle, par exemple, dans les premières périodes de la phthisie pulmonaire, dans certaines espèces d'hémorroïdes, etc. Mais l'expérience a appris que ces effets nuisibles de l'oxyde ferrique sont corrigés par l'addition d'une dose modérée d'alcali, sans que sa propriété tonique en soit beaucoup diminuée.

18. *Manganèse* (manganium.)

On rencontre ce métal, en quantités considérables, dans un grand nombre de minéraux, parmi lesquels celui dont on se sert pour la préparation du gaz oxygène est un des plus riches. On en trouve aussi dans quelques matières organiques. *Fourcroy* et *Vauquelin* l'ont trouvé dans les os, et on le rencontre souvent dans les cendres des plantes.

Le minéral qu'on désigne ordinairement sous le nom de manganèse est connu depuis longtemps déjà, mais sa composition est restée cachée jusqu'au temps de *Scheele*. Ce dernier le décrit, dans les Transactions de l'Académie des sciences de Stockholm, année 1774, comme une terre particulière qui, pour parler le langage du temps, se combinait en différentes proportions avec le

combustible. *J. G. Gahn* démontra ensuite que cette terre pouvait être réduite en un métal, qu'il appela *magnesium*, parce qu'en latin le manganèse était désigné sous le nom de *magnesia nigra*. Plus tard, on craignit que ce nom ne fût confondu avec celui de *magnesia*, et on lui donna le nom de *manganesium*, et, en français, *manganèse*. Les chimistes allemands l'appellent *manganium*, le nom de manganésium ressemblant trop à celui du radical métallique de la magnésie, le magnésium.

Le manganèse est un des métaux qui retiennent l'oxygène avec le plus de force. D'après *Gahn*, on peut en opérer la réduction, à l'aide du charbon, dans un creuset brasqué et luté. Il exige, pour se réduire, une chaleur très-intense et très-continue, soutenue, pendant une heure à une heure et demie, par le vent d'un soufflet. C'est un des métaux les plus réfractaires, de sorte qu'il est difficile de l'avoir à l'état d'un culot fondu un peu gros. *John* indique, pour l'obtenir, le procédé suivant : On calcine le carbonate manganoux dans un vase bien fermé, on mêle l'oxyde manganoux, qui reste, avec de l'huile, et on calcine la masse dans un creuset couvert, de manière à transformer l'huile en carbone. On répète ce traitement plusieurs fois, on triture la masse charbonneuse, et on en fait une pâte ferme, en la pétrissant avec de l'huile. Cette pâte est introduite dans un creuset brasqué, et l'espace resté vide est rempli de poudre de charbon. On chauffe alors le creuset pendant une demi-heure, afin de dessécher la masse et de décomposer l'huile; après quoi on le lute, et on l'expose, pendant une heure et demie, à la chaleur la plus violente que le creuset puisse supporter. On obtient ainsi un bouton de manganèse fondu, qui est cependant loin d'être pur, car il contient du carbone et du silicium, provenant de la cendre du charbon. *John* recommande de le refondre dans un creuset de charbon avec du borax, opération pendant laquelle le métal est très-peu oxydé. Il devient ainsi plus fusible, acquiert plus de brillant, et se trouve tellement dépouillé de charbon qu'il ne laisse pas de poudre noire quand on le dissout dans les acides; mais il est possible que le carbone soit remplacé par une petite quantité de bore.

Le manganèse a une couleur argentine tirant sur le gris, et semblable à celle de la fonte dure. Il répand à l'air humide, ou quand on le touche avec des doigts humides, une odeur désagréable, semblable à celle qu'exhale la fonte quand on la dissout

dans l'acide sulfurique étendu ; les doigts restent longtemps imprégnés de cette odeur. Il a un faible éclat métallique, et une cassure à grain fin ; par la fusion avec le borax, il acquiert plus d'éclat et une texture cristalline. Il est moins dur que la fonte, attaquant à la lime, et cassant ; en le triturant, on parvient à le réduire en une poudre d'un gris de fer, douée de l'éclat métallique. Sa chaleur spécifique est, d'après *Regnault*, = 0,14411. Son poids spécifique est de 8,013.

On a rangé le manganèse parmi les métaux magnétiques. La question de savoir s'il appartient à ces métaux est encore indécise, la faible vertu magnétique qu'il manifeste ayant été attribuée à une certaine quantité de fer. Cependant le manganèse a trop d'analogie, dans ses autres propriétés, avec les métaux magnétiques, savoir le nickel, le cobalt et le fer, pour ne pas s'en rapprocher également sous ce rapport. *Pouillet* a cherché à démontrer que, depuis — 20 degrés et au-dessous, jusqu'à + 21 degrés, le manganèse peut prendre et conserver la polarité magnétique ; mais qu'il la perd de nouveau à toute température supérieure à cette dernière. *Faraday* n'a pas réussi à confirmer ce fait.

Le manganèse se rapproche beaucoup, dans ses propriétés, des radicaux métalliques des alcalis, tant par son affinité puissante pour l'oxygène, que par la nature de ses oxydes. Il est donc, en quelque sorte, intermédiaire entre ces radicaux et les métaux proprement dits. Il s'oxyde, soit à l'air libre, soit dans l'eau ; de sorte qu'il est aussi difficile de le conserver à l'état métallique que le potassium et le sodium. Il se ternit à l'air, prend une couleur jaunâtre ou violette, et se convertit rapidement en une poudre noire. Dans l'eau, il dégage du gaz hydrogène ; il s'altère peu dans l'alcool, quoiqu'il finisse aussi, au bout de quelque temps, par s'y réduire en poudre. On peut le conserver dans le mercure, mais il paraît être dissous en partie par ce métal. Comme il surnage le mercure, il est nécessaire de le tenir dans un vase renversé. Cependant le mieux est de le conserver dans l'huile de pétrole, ou de l'introduire dans un tube de verre, dont, à l'aide de la lampe, on ferme les deux bouts le plus près possible du métal. *Black* recommande de le couvrir d'un vernis résineux incolore.

Son atome a pour symbole Mn, et pèse 345,887. Son atome double pèse 691,774. Je dois appeler ici l'attention sur le peu de

différence qui existe entre les poids atomiques du nickel, du cobalt et du manganèse, et la grande analogie de ces métaux sous beaucoup d'autres rapports. — Qu'il me soit permis encore de citer quelques autres métaux semblables dans leurs propriétés chimiques, et à peu près égaux en poids atomiques, tels que l'or, l'osmium, le platine et l'iridium, dont les poids atomiques sont compris entre 1233,5 et 1244,5. A cette catégorie appartiennent l'argent, le mercure et le plomb, d'une part; l'antimoine, le tellure, le palladium et le rhodium, d'autre part. Cette égalité des poids atomiques, qui entraîne l'analogie dans les propriétés, doit avoir une cause naturelle.

Oxydes du manganèse. Nous connaissons au manganèse cinq degrés d'oxydation, dont deux sont des oxydes, le troisième un suroxyde, et les deux derniers des acides.

1° *Oxyde manganoux.* C'est lui principalement qui sert de base aux sels de manganèse. Pour se le procurer, on commence par préparer du chlorure manganoux pur au moyen du suroxyde manganique, en suivant la méthode indiquée par *Faraday*. A cet effet, on réduit le suroxyde naturel pur (1) en poudre fine, après l'avoir fortement calciné; on le mêle avec du sel ammoniac en poudre, et on chauffe le mélange très-lentement jusqu'au rouge obscur. L'oxyde manganique est réduit par l'hydrogène de l'ammoniaque, et le manganèse qui en résulte forme du chlorure manganoux avec le chlore du sel ammoniac. Si l'oxyde manganique se trouve en léger excès, le chlore ne se combine avec aucune autre base; après le refroidissement de la masse, on dissout le chlorure dans l'eau. On évapore la dissolution jusqu'à siccité, on mêle de nouveau le sel avec une petite quantité de sel ammoniac, et on le fait fondre dans un creuset bien couvert. Après le refroidissement, on mêle la masse saline fondue avec un peu de sel ammoniac et avec un poids égal au sien de carbonate sodique anhydre, et on fait fondre le mélange à une chaleur rouge, et à l'abri du contact de l'air. L'addition du sel ammoniac a pour objet de réduire ce qui, au commencement de l'opération, aurait pu s'oxyder par l'action de l'air. Lorsqu'on lessive ensuite la masse saline fondue avec de

(1) Pour plus de sûreté, il ne faut jamais employer le suroxyde qu'après l'avoir traité par une petite quantité d'acide nitrique, afin de le dépouiller de la chaux et de la baryte qu'il peut contenir; ou bien il faut précipiter ces terres de la dissolution du chlorure manganoux par une addition d'acide oxalique.

l'eau, il reste de l'oxyde manganoux gris verdâtre, qu'on peut laver et dessécher sans l'oxyder davantage. Cette méthode est due à *Liebig* et *Woehler*.

On peut aussi préparer l'oxyde manganoux en calcinant légèrement le carbonate ou l'oxalate manganoux dans une atmosphère de gaz hydrogène, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau, et laissant ensuite refroidir l'oxyde manganoux dans la même atmosphère. L'oxyde ainsi obtenu est d'un vert grisâtre, plus ou moins foncé. Il absorbe l'oxygène atmosphérique à la température ordinaire, et finit par devenir brun dans toute sa masse, ce qui le distingue de l'oxyde obtenu par la fusion avec un alcali. La cause pour laquelle il s'oxyde si facilement tient peut-être à sa faible cohésion; car si la réduction, au moyen du gaz hydrogène, se fait dans un vaisseau de porcelaine et à un feu de forge, on obtient, suivant *Despretz*, de l'oxyde manganoux fondu et d'un beau vert, qui ne s'oxyde pas davantage à la température ordinaire.

Quand on expose à l'air de l'oxyde manganoux, réduit à une basse température au moyen du gaz hydrogène, pendant qu'il est encore chaud, il s'enflamme, brûle, et laisse une poudre d'un brun foncé, dont je parlerai plus bas. Si l'on verse de la potasse caustique dans la dissolution de l'oxyde manganoux, on obtient un précipité blanc, qui est de l'*hydrate manganoux*, et qui absorbe sur-le-champ l'oxygène de l'air, et devient brun; recueilli sur un filtre et lavé, il finit par se transformer en une poudre brune noirâtre, qui est l'*hydrate manganique*. L'oxyde manganoux a la même propriété que la magnésie et l'oxyde ferreux, celle de n'être précipité qu'en partie par l'ammoniaque, et d'entraîner de l'acide silicique avec lui, lorsqu'on le précipite d'une liqueur contenant de cet acide; de là vient que, dans l'analyse des minéraux manganésifères, on obtient toujours, avec le manganèse, beaucoup d'acide silicique, qui ne s'en sépare qu'après avoir dissous le précipité dans l'acide chlorhydrique, et évaporé la dissolution jusqu'à siccité.

Les sels que l'oxyde manganoux forme avec les acides sont tantôt incolores, tantôt d'un rouge de rose pâle. On a attribué cette couleur à la présence de degrés supérieurs d'oxygénation; cependant il n'en est pas ainsi dans le cas actuel, quoique les oxydes plus oxygénés puissent quelquefois colorer les sels manganiques. Cette couleur

rouge n'est pas détruite par le gaz sulfide hydrique, et paraît appartenir à une combinaison isomérique, qui, toutefois, n'a pas encore été examinée suffisamment.

L'oxyde manganoux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Manganèse.	77,57	I
Oxygène.	22,43	I

Poids atomique, =445,887; formule, =MnO ou Mn.

2° *Oxyde manganique.* On obtient cet oxyde en décomposant le nitrate manganoux par une légère calcination; il est noir ou d'un brun foncé, quand il a été précipité d'une liqueur et qu'il s'y trouve disséminé. On le rencontre, quoique rarement, cristallisé dans le règne minéral; les minéralogistes allemands lui ont donné le nom de *braunit*.— Cet oxyde a peu d'affinité pour les acides; mais il se dissout dans quelques-uns sans subir de décomposition, par exemple, dans l'acide chlorhydrique froid, et à l'aide d'une douce digestion dans l'acide sulfurique; les dissolutions sont d'une couleur foncée. A une température plus élevée, les acides le ramènent à l'état d'oxyde manganoux. Il s'unit à l'eau, et produit une poudre d'un brun hépatique, qui, agglomérée en morceaux, est presque noire. On l'obtient par l'oxydation de l'hydrate manganoux à l'air; l'hydrate manganique se rencontre dans le règne minéral, tantôt cristallisé en rayons déliés ou en octaèdres, tantôt en morceaux brillants, de la dureté de la pierre à fusil, ou en masses qui ont peu de consistance et ressemblent à des choux-fleurs, tantôt sous forme terreuse. L'hydrate cristallisé ressemble tellement au suroxyde de manganèse, que les minéralogistes les ont confondus l'un avec l'autre, jusqu'à l'époque où *Arfvedson*, examinant un manganèse cristallisé, extrêmement beau, provenant des mines d'*Udenäs*, en *Westgothie*, trouva qu'il contenait, non pas du suroxyde, mais de l'oxyde manganique combiné avec de l'eau. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *manganite*. L'hydrate manganique ne pouvant remplacer le suroxyde que dans un petit nombre de cas, il est bon d'avoir un moyen qui permette de les distinguer l'un de l'autre; le moyen le plus sûr consiste à les réduire en poudre: le suroxyde reste noir, tandis que l'hydrate pur devient d'un brun hépatique clair. La nature nous offre souvent un mélange de ces deux corps. On reconnaît, à la couleur plus foncée de la poudre, que l'hydrate contient

du suroxyde; d'un autre côté, quand on chauffe ce dernier dans un tube de verre, on voit, par la quantité d'eau qu'il fournit, s'il contenait de l'hydrate. L'hydrate manganique est formé d'un atome d'oxyde et d'un atome d'eau, $\overset{\text{H}}{\text{Mn}} = 89,81$ oxyde manganique, et 10,19 eau. Le borax et le phosphate ammonico-sodique dissolvent, au chalumeau, l'oxyde manganique; le verre qu'on obtient est coloré en rouge et en violet, suivant qu'il contient plus ou moins d'oxyde, et il conserve cette teinte tant qu'on le tient dans la flamme extérieure. Dans la flamme intérieure, au contraire, il se décolore, parce que l'oxyde manganique est réduit à l'état d'oxyde manganeux; mais on peut lui rendre sa couleur en le chauffant pendant longtemps dans la flamme extérieure, où l'oxyde reprend l'oxygène qu'il avait abandonné.

L'oxyde manganique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Manganèse.....	69,75	2
Oxygène.....	30,25	3

Poids atomique, = 991,774; formule, = Mn^2O^3 ou $\overset{\text{H}}{\text{Mn}}$.

Les deux oxydes précédents, de même que ceux de fer, se combinent l'un avec l'autre; d'où résulte une combinaison que nous appelons oxyde *manganoso-manganique*, et qui prend naissance toutes les fois qu'on chauffe fortement un oxyde quelconque de manganèse. Ce double oxyde est d'une couleur brune hépatique; il est impossible de le distinguer, au simple aspect, de l'hydrate manganique, quand celui-ci est réduit en poudre fine. On le trouve dans le règne minéral, et les minéralogistes le désignent sous le nom d'*hausmannite*. Ordinairement on l'obtient, soit en calcinant l'hydrate manganique jusqu'au rouge blanc, opération pendant laquelle il abandonne d'abord de l'eau, puis du gaz oxygène, soit en faisant rougir le carbonate manganeux en vases ouverts. On l'obtient aussi en exposant soit l'oxyde manganeux préparé par la réduction au moyen du gaz hydrogène, soit le manganèse élémentaire lui-même, au contact de l'air, qui les transforme insensiblement en une poudre brune. Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique sur du manganèse métallique délité et oxydé par ce moyen, il se dégage d'abord du chlore, et ensuite du gaz hydrogène. Ce phénomène, qui, au premier abord, semble paradoxal, tient à ce que les parties du manganèse élémentaire les plus riches en carbone et en silicium, au lieu de s'oxyder dans l'air, se détachent

sous la forme de paillettes brillantes, se mêlent avec les parties oxydées, et ne se dissolvent complètement que quand le chlore a cessé de se dégager.

Lorsqu'on traite l'oxyde manganoso-manganique par un acide étendu, surtout par de l'acide nitrique, il se transforme en oxyde manganoux qui se dissout, et, comme je le ferai voir plus loin, en hydrate de suroxyde qui reste. Les chimistes ont cru pendant longtemps que l'oxyde manganoso-manganique consistait en oxyde manganique, et que l'hydrate manganique était du suroxyde de manganèse préparé par la voie humide, jusqu'à ce qu'*Arfvedson* fit voir que c'est un composé d'oxydes manganique et manganoux, dans une proportion telle que le premier contient trois fois plus d'oxygène que le dernier. Il renferme 27,25 pour cent d'oxygène, c'est-à-dire qu'il est composé de près de 69 parties d'oxyde manganique et 31 d'oxyde manganoux; ou bien il contient 1 atome d'oxyde manganoux et 1 atome d'oxyde manganique, = $\dot{\text{Mn}}\ddot{\text{Mn}}$.

3° *Suroxyde de manganèse*. Dans le commerce, il est connu sous le nom de *manganèse*; les minéralogistes modernes l'appellent *pyrolusite*. Tel qu'on le trouve dans la nature, il est d'un gris d'acier, doué de l'éclat métallique; il forme tantôt des cristaux bien nets, tantôt des masses cristallines radiées. Quelquefois on le rencontre à l'état de pureté; mais plus souvent il est mêlé avec d'autres minéraux, tels que le spath-fluor, le spath pesant, l'hydrate manganique, l'hydrate ferrique, etc. Alors il donne, quand on le chauffe, une quantité d'eau assez considérable; mais plus le suroxyde est pur, moins il fournit d'eau par la calcination (1). Le

(1) Pendant la préparation de l'oxygène, on obtient presque toujours une certaine quantité de gaz nitrogène, qui se dégage avant l'oxygène, et qui est entraîné par l'eau. Plusieurs chimistes prétendent que cela n'a lieu que quand on fait la calcination dans des vases de grès; mais, quoique je me sois toujours servi de vases de fer, j'ai constamment obtenu du gaz nitrogène: quelquefois j'ai recueilli une eau acide, et parfois le gaz nitrogène, qui se développait, exhalait sensiblement l'odeur du gaz oxyde nitrique. On ignore comment ce nitrogène se trouve dans le minéral. *Black* dit que le manganèse qui s'oxyde dans de l'air renfermé laisse moins de nitrogène que l'air n'en contenait d'abord: d'où résulterait que ce métal absorberait aussi du nitrogène. Si cette remarque est fondée, l'absorption dont il s'agit se rattacherait probablement à la formation d'une petite quantité d'acide nitrique; car il serait contradictoire, avec tout ce que nous savons jusqu'à présent des autres métaux, de supposer qu'ils puissent se combiner avec le gaz nitrogène, en tant que gaz. On pourrait donc admettre que, dans plusieurs minerais de manganèse, il s'est formé une petite quantité d'un sousnitrate, qui se décompose par la calcination et

suroxyde manganique peut être produit artificiellement lorsqu'on mêle de l'oxyde manganoso-manganique avec du chlorate potassique, qu'on chauffe le mélange jusqu'à fusion, et qu'on le maintient quelque temps à cette température : l'oxyde se suroxyde aux dépens du sel. Après avoir épuisé la masse par l'eau, le suroxyde reste ; on le lave bien. Si la chaleur employée est trop forte, il arrive facilement que le sel se décompose brusquement, et on n'obtient que de l'oxyde manganique. Le suroxyde de manganèse offre, sous le rapport électrochimique, une propriété très-remarquable, celle de conduire l'électricité, et de se charger, à un très-haut degré, de l'électricité négative, quand on le met en contact avec d'autres métaux ; et comme le manganèse est un de ceux qui prennent la charge positive la plus forte quand on les met en contact avec d'autres métaux moins combustibles qu'eux, son suroxyde ne le cède en rien à l'argent et à l'or, relativement à la propriété de prendre l'électricité inverse (1). Tous les suroxydes ayant probablement les mêmes propriétés électriques, nous voyons par là comment les rapports électriques primitifs sont changés par l'oxygène.

Au rouge naissant, le suroxyde manganique se décompose en gaz oxygène qui se dégage, et en oxyde manganique qui reste. Mais quand la chaleur devient plus forte, celle-ci se transforme en oxyde manganoso-manganique, avec dégagement d'une nouvelle quantité de gaz oxygène. En opérant dans des vaisseaux fermés, il est difficile de pousser la décomposition jusqu'à ce point, attendu que la masse reste constamment dans une atmosphère de gaz oxygène. En vase ouvert, il suffit, au contraire, d'une température beaucoup plus faible pour transformer complètement le suroxyde manganique en oxyde manganoso-manganique.

Le suroxyde de manganèse est décomposé par les acides avec dégagement de gaz oxygène ; quand on opère à froid, il se transforme en oxyde manganique ; mais, à l'aide de la chaleur, il abandonne encore plus d'oxygène et passe à l'état d'oxyde manganoux,

donne du gaz nitrogène. Il se pourrait aussi qu'à l'instar de l'oxyde ferrique, l'oxyde manganique contint de l'ammoniaque, dont l'hydrogène s'oxyderait aux dépens du suroxyde, et dont le nitrogène se dégagerait à l'état de gaz.

(1) Des disques de manganèse conviennent cependant peu pour les piles électriques, parce qu'ils sont poreux, et que l'humidité contenue dans les rondelles de carton les pénètre.

qui s'unit aux acides pour former des sels manganoux. Si l'on ajoute des substances végétales ou animales, telles que du sucre, de l'acide tartrique ou de l'acide oxalique, à un mélange de suroxyde de manganèse et d'un acide, ces substances sont détruites par l'oxygène du suroxyde, qui est ramené à l'état d'oxyde manganoux, sans dégagement d'oxygène.

Berthier a démontré que quand on met digérer l'oxyde manganoso-manganique dans de l'acide nitrique concentré, l'oxyde manganoux se dissout en laissant une poudre noire, qui est de l'hydrate de suroxyde. Cet hydrate est composé de 95,5 parties de suroxyde et de 4,5 d'eau, dont l'oxygène est égal au huitième de celui du suroxyde, $= \dot{\text{H}}\ddot{\text{M}}\text{n}^4$. Lorsqu'on évapore du bromate manganoux, il se précipite, d'après *Rammelsberg*, une poudre noire qui contient 93,58 pour cent de suroxyde manganique, et 6,42 pour cent d'eau, $= \dot{\text{H}}\ddot{\text{M}}\text{n}^3$. Suivant *Winckelblech*, on obtient un autre hydrate de suroxyde manganique en précipitant un sel manganoux par un mélange d'hydrate et de chlorite potassiques. Il se compose de 90,66 suroxyde, et de 9,34 eau, $= \dot{\text{H}}\ddot{\text{M}}\text{n}^2$. *Berthier* a obtenu un autre hydrate de suroxyde en délayant le carbone manganoux dans de l'eau, exposant le mélange à un courant de chlore, et lavant avec soin la poudre noire qui se produit ainsi. D'après *Mitscherlich*, le même hydrate se forme lors de la décomposition des manganates ou des surmanganates par l'eau ou les acides; l'hydrate se sépare sous la forme d'une poudre noire brune, qui forme une masse cohérente et presque noire, après le lavage et la dessiccation. D'après l'analyse de *Mitscherlich*, il contient 82,92 pour cent de suroxyde, et 17,08 pour cent d'eau, ou un atome des deux, $= \dot{\text{H}}\ddot{\text{M}}\text{n}$.

Le suroxyde de manganèse est d'un fréquent usage en chimie : on s'en sert pour préparer le gaz chlore, l'oxygène, plusieurs chlorures, surtout le chlorite calcique; dans les verreries, on l'emploie pour enlever au verre la couleur du fer; mêlé avec de l'eau, il préserve celle-ci de la putréfaction dans les voyages sur mer. Pour ces opérations techniques, il est très-utile de savoir déterminer combien une espèce quelconque de suroxyde manganique peut fournir de gaz oxygène, puisque l'emploi qu'on en fait pour la fabrication du chlore repose évidemment sur le rendement en oxygène. Il y a plusieurs moyens d'atteindre

ce but. Je les décrirai dans le dernier volume, à l'article *Analyse*.

Le suroxyde manganique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Manganèse.....	63,36	1
Oxygène.....	36,64	2

Poids atomique, = 545,887 ; formule, = MnO^2 ou $\overset{\cdot}{\text{Mn}}$. Par sa transformation en oxyde manganique, il perd un quart de son oxygène ; par celle en oxyde manganoso-manganique, il en perd le tiers, et par celle en oxyde manganoux, la moitié.

Avant de quitter le dernier des oxydes qui se composent de 1 atome de radical et de 2 atomes d'oxygène, je dois dire encore quelques mots sur les manières diverses dont on pourra les envisager. Nous avons vu que de pareils oxydes de nitrogène, de chrome, d'antimoine et de bismuth, peuvent, tant par les bases que par les acides, être partagés en un oxyde supérieur et en un oxyde inférieur ; de là nous avons conclu qu'ils n'étaient autre chose que les combinaisons de ces derniers. La conclusion paraît d'autant plus juste, que dans quelques-unes de ces combinaisons les oxydes supérieur et inférieur sont susceptibles de s'unir en plusieurs proportions. Ce même degré de combinaison (1 atome de radical pour 2 atomes d'oxygène) se trouve aussi dans le soufre, le sélénium, le carbone, le tellure, le titane, le platine, l'iridium, le palladium, le plomb et l'étain ; mais là il ne saurait être partagé par les réactifs : il se combine intact avec les acides et les bases. Il est donc évident qu'il y a deux classes de combinaisons de cette formule : l'une comprend les composés, formés en apparence de 1 atome de radical et de 2 atomes d'oxygène, mais en réalité d'un plus grand nombre d'atomes élémentaires ; l'autre renferme les composés réellement formés de 1 atome de radical et de 2 atomes d'oxygène. On se demande maintenant à quelle classe appartient le suroxyde manganique ; car il peut être représenté par $\overset{\cdot}{\text{Mn}} + \overset{\cdot}{\text{Mn}}$ aussi bien que par $\overset{\cdot}{\text{Mn}}$. Cette question est facile à résoudre. Les alcalis n'en décomposent pas l'hydrate en acide et en oxyde manganique, et les acides ne l'attaquent que lorsque, à une température élevée, ils en expulsent de l'oxygène, et le convertissent en oxyde manganoux.

4° *Acides du manganèse*. On connaît depuis longtemps un composé qui prend naissance quand on fait fondre de l'oxyde manganique dans un vase ouvert, et à une douce chaleur, avec du

nitre ou avec de la potasse caustique. Ce composé a reçu le nom de *caméléon minéral*, parce qu'il arrive souvent que sa dissolution, sans causes apparentes, change du vert au violet, du violet au rouge, et finit par devenir incolore. Plusieurs chimistes se sont occupés du caméléon minéral, sans cependant arriver à des résultats satisfaisants; enfin *Chevillot* et *Edwards* en reconnurent, en 1818, la véritable nature, en démontrant que ce composé renferme un acide particulier. Ces chimistes ont trouvé que les oxydes de manganèse ne donnent point de caméléon quand on les chauffe, en vase clos, avec de la potasse caustique; mais que lorsqu'ils sont exposés à l'air, ils absorbent du gaz oxygène, et produisent ce composé. S'il y a un excès d'alcali, on obtient une masse fondue d'un beau vert-pré, dont la teinte est si intense, que la plus petite quantité d'oxyde manganique suffit pour colorer l'alcali. On a tiré parti de cette propriété de l'oxyde manganique, pour reconnaître sa présence dans les minéraux; à cet effet, on mêle, sur une feuille de platine, le corps que l'on veut essayer, avec un peu de carbonate potassique ou sodique, et on le chauffe au chalumeau jusqu'à ce que l'alcali soit fondu: si la matière soumise à l'expérience contient de l'oxyde manganique, elle devient verte après le refroidissement. Si, en préparant le caméléon, on prend un excès d'oxyde manganique, la masse que l'on obtient est noire, au lieu d'être verte, et forme avec l'eau une dissolution de couleur purpurine foncée, qui donne par l'évaporation des cristaux pourpres. Ces cristaux sont une combinaison de potasse avec un des acides du manganèse.

Après *Chevillot* et *Edwards*, sont venus *Forchhammer* et *Fromherz*, qui se sont particulièrement occupés de ces combinaisons, et ont encore ajouté à nos connaissances à ce sujet; mais ce n'est que par les recherches de *Mitscherlich* que l'existence seulement entrevue de deux acides du manganèse a été mise hors de doute, et que la composition en a été déterminée.

a. Acide manganique. Cet acide prend naissance quand on calcine le suroxyde de manganèse avec l'hydrate ou le nitrate de potasse, de soude ou de baryte. Le suroxyde se décompose en acide et en oxyde manganique. Par la présence de l'air ou de l'acide nitrique, il se forme une plus grande quantité d'acide manganique, car ces substances cèdent de l'oxygène à la masse, que l'on traite ensuite par l'eau pour dissoudre le manganate alcalin, dont la

dissolution est d'un vert foncé; il reste un mélange insoluble d'hydrate d'oxyde et d'hydrate de suroxyde manganiques. En évaporant la solution verte dans le vide sur l'acide sulfurique, on obtient des cristaux verts, formés d'acide manganique et de potasse. L'acide manganique n'a pas encore pu être isolé. D'après les expériences de *Mitscherlich*, les manganates sont isomorphes avec les sulfates et les chromates, et le manganèse est combiné dans l'acide manganique avec trois fois autant d'oxygène que dans l'oxyde manganoux. L'acide manganique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Manganèse.....	53,552	1
Oxygène.....	46,448	3

Poids atomique, = 645,887; formule, = MnO^3 ou $\overset{3}{Mn}$. Sa capacité de saturation est le tiers de l'oxygène qu'il renferme, = 15,482.

b. Acide permanganique (a. hypermanganique). Cet acide s'obtient en combinaison avec la potasse, en calcinant assez fortement un mélange de suroxyde manganique et d'hydrate potassique, soit au contact de l'air, soit avec du nitre. Une autre méthode, indiquée plus tard par *Woehler*, consiste à chauffer au rouge sombre 5 parties d'hydrate potassique avec $3\frac{1}{2}$ parties de chlorate potassique et 4 parties de suroxyde bien pulvérisé, à broyer la masse, et à la traiter par une grande quantité d'eau bouillante : le manganate potassique formé se décompose en hydrate de suroxyde manganique et en permanganate potassique. Ce dernier se dissout avec une couleur rouge pourpre foncée, et, par l'évaporation de la liqueur, il peut être obtenu sous forme de cristaux noirs.

On peut isoler l'acide permanganique. A cet effet, on prépare du manganate barytique par la calcination du nitrate barytique avec le suroxyde manganique. La masse verte et insoluble obtenue par ce moyen est réduite en poudre fine, délayée dans l'eau, et mêlée avec une petite quantité d'acide sulfurique étendu, qui donne une dissolution rouge de permanganate barytique. Après l'avoir concentrée par l'évaporation, on en précipite la baryte au moyen de l'acide sulfurique, qu'on ajoute avec précaution. Ou bien on prépare le permanganate barytique, en prenant du permanganate argentique (obtenu par la décomposition du permanganate potassique au moyen du nitrate argentique), le dissolvant dans l'eau, ajoutant à la dissolution la quantité de chlorure barytique stric-

tement nécessaire, et décomposant la nouvelle dissolution par l'acide sulfurique. Il faut se garder de séparer l'acide permanganique d'avec les précipités par tout autre moyen que la décantation, parce que le papier au travers duquel on essayerait de le filtrer le décomposerait. Dans cette dissolution, qui est remarquable par sa couleur pourpre magnifique, l'acide permanganique a si peu de stabilité, qu'il se décompose à peu près aussi facilement que le suroxyde hydrique. On ne peut la concentrer par l'évaporation à l'aide de la chaleur, attendu que, d'après *Mitscherlich*, il suffit d'une température de $+ 30$ à 40 degrés pour la transformer en gaz oxygène qui se dégage, et en hydrate de suroxyde manganique qui se précipite. La lumière solaire exerce sur elle la même influence. Cette dissolution détruit presque instantanément la plupart des couleurs végétales. Quoiqu'il soit possible de combiner l'acide permanganique avec l'ammoniaque, on ne peut y ajouter un excès de cet alcali, car il se décomposerait en eau, en gaz nitrogène, et en hydrate de suroxyde. Ce phénomène se produit même avec l'acide neutralisé par la potasse.

Dans certaines circonstances, peut-être sous une autre modification isomérique, l'acide permanganique paraît être plus stable. *Hünefeld* l'a obtenu dans un état où on peut le conserver, l'évaporer, le redissoudre, etc. Ce chimiste commence par préparer du manganate barytique avec de l'oxyde manganique et du nitrate barytique. La masse verte est lavée avec de l'eau chaude, puis arrosée avec la quantité d'acide phosphorique strictement requise pour neutraliser la baryte. De cette manière il se forme une dissolution concentrée et presque épaisse d'acide permanganique, et toute la masse peut être chauffée sans altération, si ce n'est que la baryte se combine plus intimement avec l'acide phosphorique. On décante l'acide dissous, et on l'évapore, à une douce chaleur, jusqu'à siccité; en le redissolvant dans l'eau, on obtient une petite quantité de phosphate barytique qui y était tenue en dissolution, et qui souvent se sépare en petits cristaux durant l'évaporation. Après une nouvelle évaporation, l'acide permanganique reste sous la forme d'une masse rouge brune, cristalline et rayonnée, qui présente par places l'éclat de l'indigo. Il se redissout parfaitement dans l'eau, et *Hünefeld* n'y a pu découvrir ni de l'acide phosphorique, ni de la baryte.

En faisant fondre, dans une cornue, de l'acide permanganique

sec avec de l'acide sulfurique anhydre, et employant ensuite une chaleur plus forte, on a obtenu un sublimé aciculaire et rouge cramoisi d'acide sulfurique et d'acide manganique : chauffée davantage, la masse est devenue verte. L'eau a décomposé le sublimé, en le transformant en sulfate manganeux. *Chevillot* avait déjà constaté que si l'on verse de l'acide sulfurique concentré sur du permanganate potassique, et qu'on chauffe le mélange jusqu'à + 130 degrés, il se développe une vapeur violette, douée d'une odeur particulière, condensable en un liquide rouge et oléagineux, et formée d'acide sulfurique et d'acide permanganique.

L'oxygène, le nitrogène et le chlore sont sans action sur l'acide permanganique : l'iode se transforme à ses dépens en acide iodique. Le soufre, le phosphore et le carbone s'acidifient dans la dissolution d'acide permanganique. Un courant de gaz hydrogène décompose cette dissolution ; il en est de même des gaz phosphure et carbure d'hydrogène, de tous les hydracides, et du sulfide carbonique. Les oxacides à radical simple ne l'altèrent point, mais elle est décomposée par ceux à radical composé, de même que par tous les acides qui se trouvent à un degré inférieur d'oxydation. Elle oxyde plusieurs métaux, même l'argent ; tous les corps organiques la décomposent ; aussi ne peut-on point la filtrer, parce que le papier du filtre la décompose.

L'acide permanganique forme avec la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, l'oxyde d'argent, etc., des sels bien caractérisés, qui cristallisent. Ils sont isomorphes avec les perchlorates des mêmes bases. La nomenclature des deux acides du manganèse est basée sur celle des acides d'une composition analogue ; par conséquent, nous appelons acide manganique l'acide qui correspond par sa composition aux acides sulfurique et chlorique ; et acide permanganique, l'acide dont la composition est proportionnelle à celle de l'acide perchlorique. Comme ce dernier, l'acide permanganique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.]
Manganèse.	42,7045	2
Oxygène.	57,2955	7

Poids atomique, = 139,774 ; formule, = Mn^2O^7 ou $\overset{\cdot\cdot}{Mn}$. Sa capacité de saturation est le $\frac{1}{7}$ de l'oxygène qu'il renferme, = 7,185.

C'est assurément un fait digne de remarque, qu'un métal si voisin de ceux qui donnent naissance aux alcalis, et dont le premier

degré d'oxydation (l'oxyde manganoux) constitue une des plus fortes bases salifiables, forme des acides aux plus hauts degrés d'oxydation. Toutefois la série entière des métaux électropositifs offre une tendance manifeste à l'acidification. Avec une certaine quantité d'oxygène, le métal conserve ses propriétés électropositives; plus d'oxygène fait diminuer ces propriétés; elles disparaissent totalement, quand la quantité d'oxygène est encore augmentée; enfin une plus forte proportion de ce corps renverse la nature électrique: en d'autres termes, dans les degrés inférieurs d'oxydation où le radical prédomine, les rapports électriques de l'oxyde sont déterminés par ceux du radical, tandis que, dans les degrés supérieurs, où l'oxygène prédomine, ces rapports dépendent de ceux de l'oxygène. Les métaux alcaligènes s'arrêtent au point où leurs rapports électropositifs sont détruits dans le suroxyde; mais il serait possible que, par la suite, on découvrit, dans ces deux métaux, des oxydes plus oxygénés, et par conséquent électronégatifs. Dans d'autres métaux, l'urane et le fer, par exemple, le premier oxyde est une forte base salifiable, tandis que le second est une base faible, et joue, envers les bases les plus fortes, le rôle d'un acide faible. Enfin, nous trouvons que le plomb et le manganèse possèdent un suroxyde conducteur de l'électricité, et doué de propriétés électronégatives bien prononcées, semblables à celles des métaux électronégatifs; tandis que le degré d'oxydation immédiatement supérieur est un acide, comme si le suroxyde avait été en quelque sorte le radical de celui-ci.

Sulfures de manganèse. *Bergman* a cherché en vain à combiner, par la fusion, le soufre avec le manganèse: ce dernier paraît donc partager avec le zinc et le fer la propriété de ne s'unir au soufre qu'à une température si élevée, que celui-ci se volatilise auparavant. Dans la nature, on rencontre quelquefois du sulfure manganoux sous forme d'un minéral noir, compacte, brillant, qui donne par la trituration une poudre verte. Pour préparer du sulfure manganoux par la voie sèche, on chauffe un mélange d'oxyde manganique et de soufre. Il se dégage du gaz acide sulfureux, et il reste une poudre verte, qui se dissout dans les acides avec dégagement de gaz sulfide hydrique. On l'obtient aussi en chauffant du carbonate manganoux ou de l'oxyde manganoso-manganique dans un courant de sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau. Dans le premier cas, il se dégage de l'eau

et de l'acide carbonique, et, dans le dernier, de l'eau et du soufre. Par la voie humide, on obtient le sulfure manganoux quand on précipite un sel manganoux par un sulfhydrate. Le précipité est d'un beau jaune tirant sur le rouge, et prend à l'air d'abord une couleur de brique, puis il commence à s'oxyder promptement et à se colorer en brun. Recueilli sur un filtre, lavé, desséché et chauffé dans un appareil distillatoire, il donne de l'eau et devient vert. Pour en retirer le sulfure manganoux pur, on le chauffe doucement dans un courant de gaz sulfide hydrique : les portions d'oxyde se sulfurent, pendant que le soufre, précédemment séparé, se volatilise. On l'a regardé comme un sulfhydrate manganoux; mais, d'après l'opinion que nous avons adoptée relativement aux rapports du sulfide hydrique et des hydracides, en général, avec les bases, il est plus probable que c'est un sulfure manganoux, contenant de l'eau. Le sulfure manganoux est une sulfobase, dont les sels sont un peu solubles dans l'eau. Il est formé de :

	Centièmes.	Atomes.
Manganèse.	63,38	1
Oxygène.	36,62	1

Poids atomique, = 547,052; formule, = MnS ou $\dot{\text{Mn}}$.

On n'a point encore examiné s'il existe des degrés de sulfuration du manganèse qui correspondent aux degrés supérieurs d'oxydation. — On obtient un *oxysulfure manganoux* quand on fait passer du gaz hydrogène sur du sulfure manganoux chauffé au rouge. C'est une poudre d'une couleur verte, plus claire encore que celle du sulfure manganoux; elle ne s'altère pas à l'air, et quand on la chauffe doucement, elle prend feu et brûle. Elle se dissout dans les acides avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Calcinée dans un courant de gaz sulfide hydrique, elle se transforme en sulfure manganoux.

Phosphure de manganèse. On l'obtient facilement par les méthodes ordinaires. Il est blanc, doué de l'éclat métallique, inaltérable à l'air, cassant, à cassure grenue et fusible. En chauffant du chlorure de manganèse dans une atmosphère de PH^3 , on obtient du Mn^3P sous forme de poudre noire.

Carbure de manganèse. Quand on chauffe le manganèse, en contact avec du charbon au point de le fondre, il se combine avec du charbon à peu près comme le fer; et le composé, traité par

les acides, donne un résidu semblable à celui que laisse la fonte.

Siliciure de manganèse. Il se forme lorsqu'on réduit avec du charbon un mélange d'acide silicique et d'oxyde manganique, à une température très-élevée. Le siliciure de manganèse fondu présente l'aspect d'un régule gris acier. D'après *Sefström*, il est insoluble, même dans l'eau régale, lorsqu'il contient 8 à 10 pour cent de silicium. Mais comme le platine ne perd pas sa solubilité dans l'eau régale, même lorsqu'il contient beaucoup plus de silice, on peut admettre que, dans le siliciure manganique, le manganèse, fortement électropositif, a passé au même état dans lequel se trouve le silicium $\text{Si}\beta$, inattaquable par les acides. Ceci semble montrer que le silicium possède la propriété de faciliter avec d'autres corps une pareille modification, qu'il ne saurait prendre isolément; c'est ce qui expliquerait l'insolubilité du silicate alcalin sous forme de verre, ainsi que celle de plusieurs autres silicates naturels.

Alliages du manganèse. Ce métal s'unit à plusieurs autres métaux, tels que l'or, l'argent, le cuivre, l'étain et le fer. Parmi ces alliages, celui qu'il forme avec le fer mérite le plus d'attention. Le fer se combine aisément avec le manganèse. Une proportion considérable de ce dernier rend le fer plus blanc, dur et cassant; de là vient que le fer manganésifère est plus propre qu'aucun autre à la fabrication de l'acier. La présence d'un peu de fer dans le manganèse rend ce dernier magnétique, et diminue son oxydabilité à l'air. On ne parvient que par voie indirecte à unir le mercure au manganèse. D'après *Böttger*, on obtient un amalgame de manganèse en versant une solution de chlorure manganoux sur un amalgame de sodium: le sodium donne naissance en partie à un dégagement de gaz hydrogène, en partie à une séparation de manganèse qui s'unit au mercure. Le manganèse se sépare ainsi mieux que le cobalt et le nickel dans les mêmes circonstances. On obtient un amalgame fluide, qui est concentré par la dissolution dans le gaz hydrogène, jusqu'à ce qu'il se solidifie par le refroidissement. Cet amalgame est de couleur grise, et s'oxyde tant à l'air que dans l'eau. Si on vient à le toucher, sous l'eau, avec un fil de platine, aussitôt le dégagement de gaz hydrogène augmente au point de devenir tumultueux; en très-peu de temps le mercure est dépouillé de manganèse, et l'eau se trouve remplie d'hydrate manganoux.

On n'a pas pu combiner le manganèse avec le zinc, l'antimoine et le plomb. On ignore encore s'il s'allie à d'autres métaux.

A l'état d'oxyde, le manganèse sert, comme je l'ai déjà dit, à divers usages chimiques, à donner une couleur d'améthiste aux flux vitreux, et à peindre sur la faïence et la porcelaine. Son usage dans la fabrication du verre est connue depuis les temps anciens. *Pline* l'ancien dit qu'à l'aide du *lapis magnes* on débarrasse le verre du fer et des couleurs qui le troublent : c'est probablement à la confusion de ce nom avec celui de l'aimant naturel, que le manganèse doit sa dénomination.

19. *Urane* (uranium.)

Ce métal ne se rencontre que parcimonieusement. Le minerai d'où on le retire en plus grande quantité s'appelle *pechblende* (*Uranpecherz*) ; il se trouve, en quantité assez notable, à Johann Georgenstadt et à Joachimsthal, en Bohême. L'urane existe, en outre, à l'état d'hydrate uranique ou de phosphate double, en combinaison avec la chaux ou l'oxyde cuivrique ; enfin, il se montre, en petite quantité, incrusté dans quelques minéraux.

L'urane fut découvert en 1789, par *Klaproth*, dans une analyse de *pechblende*. Cependant ce chimiste ne paraît pas avoir réussi à obtenir l'urane réduit ; car ce qu'il décrit comme tel ne paraît avoir été autre chose que l'oxyde uranique. *Richter* assura, plus tard, qu'en exposant un mélange d'oxyde uranique et de sang de bœuf desséché à un violent feu de forge, il avait obtenu un régule aggloméré, mais non fondu, gris acier, cassant, avec indice de cristallisation aciculaire à la surface, de 9,0 poids spécifique, à cassure finement granuleuse. Ce régule était très-difficile à dissoudre dans l'acide chlorhydrique, et assez soluble dans l'acide nitrique. Cependant, depuis qu'on sait que l'urane est un des corps qui fixent l'oxygène le plus fortement, il est douteux si ce que *Richter* a donné pour de l'urane était réellement du métal réduit.

Arfvedson trouva, en 1823, que l'oxyde uranique vert, qui fut alors considéré comme l'oxyde le plus inférieur de ce métal, peut être réduit par l'hydrogène en une poudre brune. Cette poudre, qui brûle à l'air, avec une faible production de lumière, pour se convertir en oxyde vert, il la prit pour de l'urane réduit. Cette opinion était généralement admise, jusqu'à ce que *Peligot* dé-

couvrit, en 1840, la préparation d'un chlorure uraneux anhydre, qui, réduit par le potassium, donne un corps métallique tout différent de celui qu'on avait pris jusqu'alors pour de l'urane métallique.

Pour obtenir l'urane à l'état réduit, on procède de la manière suivante : On purifie l'oxyde uranique d'après un des préceptes communiqués plus bas ; on le calcine jusqu'à ce qu'il devienne vert, et on le mêle très-intimement avec un tiers de son poids de poudre de charbon et avec un peu de sucre ; enfin, on le calcine complètement dans un creuset couvert. L'addition du sucre convertit le tout en une masse poreuse légèrement compacte, qui est introduite en petits fragments dans un tube de verre ; celui-ci est entouré de tôle dans toute l'étendue du mélange charbonneux. Le tube est ensuite placé dans un fourneau convenable, et on le chauffe à une assez forte chaleur rouge, pendant qu'on y fait passer un courant de gaz chlore sec. L'extrémité du tube, d'où sort le gaz, est adaptée à un tube de dégagement plus mince pour empêcher la masse de subir le contact de l'air. Le charbon s'oxyde aux dépens de l'oxyde d'urane pour se convertir en gaz oxyde carbonique, et le chlore se combine avec l'urane pour former du chlorure uraneux, qui se sublime, mais qui est si peu volatile qu'il se dépose tout près de la masse. Il est bon d'élargir préalablement le tube dans ce point, afin qu'il ne soit pas obstrué par le produit de sublimation. Lorsque le gaz oxyde carbonique n'entraîne plus de gaz chlore, l'opération est terminée. Le tube est ensuite hermétiquement fermé aux deux bouts, et abandonné au refroidissement. On aura ensuite à sa disposition un creuset de fonte, muni de son couvercle. Au fond de ce creuset, on met du potassium aplati ; on coupe le tube entre le charbon et le sublimé ; on jette une portion de celui-ci sur le potassium, et on continue ainsi par couches successives et alternes jusqu'à ce que tout le sublimé y soit introduit ; enfin, le potassium forme la couche supérieure. On fixe le couvercle au creuset avec un fil d'acier, et on chauffe immédiatement le creuset au-dessus d'une lampe à alcool.

Le chlorure uraneux est tout aussi déliquescant que le chlorure calcique ; on ne l'enlève donc qu'au moment où la décomposition doit être effectuée. On y procède rapidement, et avec la précaution de ne pas souffler, par la respiration, de la vapeur aqueuse sur la masse ; car l'eau donne naissance à de l'oxyde uraneux, qui ne

peut être réduit par le potassium, et qui se mêle avec le produit de la réduction.

Le chlorure, soumis quelques instants à la chaleur, est réduit avec un vif dégagement de lumière. On laisse refroidir le creuset, on le place dans de l'eau pure, on l'ouvre au bout de quelque temps; on enlève par le lavage la masse, qui dégage d'abord du gaz hydrogène; on lave bien à l'eau l'urane réduit insoluble, jusqu'à ce que l'eau présente une réaction alcaline, et on dessèche le produit sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique. L'urane ainsi obtenu est une poudre noire, qui n'offre pas d'indice de cristallisation ni de fusion. A une douce chaleur, qui ne suffit pas pour charbonner du papier, il s'enflamme et brûle avec un dégagement de lumière extrêmement vif; la moindre trace brûle au-dessus de la flamme d'une lampe à alcool, en répandant les étincelles les plus brillantes.

Si la réduction de l'urane se fait dans un creuset de platine, on obtient ce corps mêlé de fibres métalliques déliées et de lamelles d'uranure de platine, qui, par la chaleur, s'oxyde avec production de lumière, en laissant un mélange d'oxyde uranoso-uranique et de platine. L'urane ne s'oxyde pas dans l'eau; on peut l'y conserver intact, ainsi qu'à l'air sec; mais les acides le dissolvent avec un vif dégagement d'hydrogène. Sa combinaison avec le gaz chlore et le soufre est accompagnée de chaleur et de lumière.

Le poids atomique de l'urane a été difficile à déterminer. Les résultats, obtenus à ce sujet par un grand nombre de chimistes, ont varié entre 700 et 800. *Peligot* établit ce poids atomique = 750, en le considérant comme un multiple de l'équivalent de l'hydrogène. Les expériences d'*Ebelmen* me paraissent être, sous ce rapport, les plus exactes et les plus nombreuses. D'après ces expériences, l'atome de l'urane pèse 742,875, représenté par U, et l'atome double 1485,75, = U.

Oxydes d'urane. L'urane a deux oxydes connus avec certitude; l'oxyde uraneux et l'oxyde uranique, et, en outre, une combinaison intermédiaire. *Peligot* pense qu'il existe un degré d'oxydation inférieure à l'oxyde uraneux, c'est-à-dire, un sousoxyde; mais l'existence de celui-ci est encore très-problématique.

1° Suivant *Peligot*, le sousoxyde se forme lorsqu'on chauffe du chlorure uraneux anhydre dans un courant de gaz hydrogène: il se dégage du gaz acide chlorhydrique, et il se produit un sous-chlo-

rure sous forme d'une masse fibreuse brune, qui se dissout dans l'eau avec une coloration rouge pourpre. Cette dissolution commence, au bout de quelque temps, à déposer de l'oxyde uraneux, avec dégagement de gaz hydrogène. Mais si l'on y ajoute de l'ammoniaque caustique aussitôt après que la dissolution est opérée, et avant que le dépôt ne se soit formé, on obtient un précipité brun qui s'oxyde peu à peu aux dépens de l'eau ; il se manifeste en même temps un léger dégagement de gaz hydrogène qui soulève le produit à la surface de la liqueur, où il prend d'abord une couleur vert pomme, puis il redevient brun ; c'est alors de l'hydrate d'oxyde uraneux. *Peligot* en calcule la composition d'après la perte de chlore qu'éprouve le chlorure chauffé dans le gaz hydrogène ; il le croit ainsi formé de 4 atomes de métal pour 3 atomes d'oxygène, résultat qui s'éloigne, d'une manière inadmissible, des rapports ordinaires. *Rammelsberg* a répété les expériences de *Peligot*, concernant le chlorure uraneux chauffé dans le gaz hydrogène. *Peligot* avait trouvé que le gaz hydrogène n'enlève que le quart du chlore ; *Rammelsberg* constata qu'un tiers de l'hydrogène se change en gaz acide chlorhydrique. Ce qui reste encore se dissout dans l'eau avec un vif dégagement d'hydrogène ; la solution contient du chlorure uraneux, tandis qu'il reste de l'hydrate uraneux non dissous. Il est donc douteux s'il existe un oxyde d'urane correspondant au degré de chloruration le moins élevé.

2° L'oxyde uraneux est le corps qu'*Arfvedson* avait obtenu en réduisant divers composés d'urane par le gaz hydrogène, et qui avait été pendant quelque temps pris pour de l'urane métallique. On peut l'obtenir par plusieurs méthodes :

a. On fait rougir légèrement l'oxyde uranique vert, c'est-à-dire, l'oxyde uranoso-uranique, dans un courant de gaz hydrogène, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau ; puis on le laisse refroidir dans ce gaz. On l'obtient ainsi sous forme d'une poudre brune, qui, chauffée presque jusqu'au rouge, s'enflamme, et se réduit par une faible incandescence en oxyde uranoso-uranique. L'oxyde uraneux est tout à fait insoluble dans les acides, et se trouve dans un état analogue à la zircone, à l'acide titanique et l'oxyde stannique calcinés ; mais les acides, comme l'acide nitrique, le dissolvent en l'oxydant.

b. On calcine de même dans un courant de gaz hydrogène sec le sel double de chlorure potassique et le chlorure d'urane basique,

jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau ni d'acide chlorhydrique. Le sel fond, et l'oxyde uraneux se sépare par la cristallisation. En redissolvant ensuite le sel, on obtient du chlorure potassique et du chlorure uraneux en dissolution, tandis que l'oxyde reste non dissous sous forme de petits octaèdres réguliers, qui ont beaucoup d'éclat et une couleur presque noire. Examinés au microscope, à la lumière incidente, ces cristaux paraissent bruns et transparents. Leur pou dre est d'un rouge foncé. D'après *Woehler*, on obtient encore l'oxyde uraneux à l'état d'une poudre pesante, noire et nettement cristalline, lorsqu'on dissout dans l'acide chlorhydrique l'oxyde uranique précipité par l'ammoniaque, qu'on traite la solution par un excès de sel ammoniac et autant de sel marin, qu'on évapore la liqueur à siccité, et qu'enfin on chauffe la masse, jusqu'à la fusion du sel marin, dans un creuset ouvert. En dissolvant la masse dans l'eau, il reste l'oxyde uraneux. Ainsi produit, il se trouve également dans la modification insoluble.

c. On chauffe de l'oxalate uranique dans une cornue, de manière que la masse n'arrive pas à l'incandescence, pendant qu'on y fait passer un courant de gaz hydrogène; on continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau, et on laisse l'oxyde uraneux refroidir dans le gaz hydrogène. Au contact de l'air il s'enflamme spontanément, et brûle en se convertissant en oxyde vert. Lorsqu'on le laisse dans la cornue, pendant que le gaz hydrogène est lentement remplacé par l'air, le produit s'oxyde peu à peu, et devient noir. Si, au contraire, la réduction se fait à la chaleur rouge, on obtient l'oxyde uraneux dans le même état inactif, comme par les deux méthodes précédentes. On n'a pas encore examiné si l'oxyde uraneux spontanément inflammable est soluble dans les acides.

d. On dissout le chlorure uraneux dans l'eau privée d'air, et on traite la solution par l'ammoniaque caustique; il se forme un précipité brun foncé, qui est l'hydrate d'oxyde uraneux. Celui-ci est lavé avec de l'eau privée d'air par l'ébullition, et desséché dans le vide sur l'acide sulfurique. Il présente alors l'aspect de morceaux agglomérés noirs, à cassure vitreuse. Avant la dessiccation, il se dissout très-facilement dans les acides étendus, et forme ainsi des sels uraneux verts; mais, après la dessiccation, il y est beaucoup moins soluble. Chauffé dans un vase distillatoire, à l'abri du contact de l'air, il perd son eau, et passe à l'état insoluble. L'hydrate

uraneux est insoluble dans les carbonates alcalins, ainsi que dans les alcalis caustiques.

L'oxyde uraneux se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Urane.	88,136	1
Oxygène.	11,864	1

Poids atomique, = 842,875 ; formule, = UO ou $\dot{\text{U}}$. C'est une très-faible base ; plusieurs de ses sels deviennent basiques et se précipitent, lorsqu'on les étend de beaucoup d'eau.

L'hydrate renferme 88,226 pour cent d'oxyde uraneux, et 11,774 pour cent d'eau, = $\text{H}\dot{\text{U}}$.

3° L'oxyde uranique mérite tout aussi bien le nom d'acide uranique ; car il a plutôt les propriétés tranchées d'un oxyde électro-négatif que d'un oxyde électropositif. Sans doute il se combine avec les acides pour former des combinaisons solubles, qu'on regarde comme des sels ; mais ces combinaisons ne sont pas conformes à la loi qui s'applique à celles que forment les acides avec les bases. Avec les bases, il forme des composés définis, remarquables en ce qu'ils sont tous insolubles dans l'eau. Lorsqu'on précipite l'oxyde uranique de sa dissolution dans un acide, par un alcali, ce dernier se partage en deux, et le précipité obtenu est un uranate. C'est ce qui rend difficile la séparation de l'oxyde uranique à l'état isolé et pur. Pendant longtemps on avait regardé comme impossible d'obtenir l'oxyde ou l'hydrate uranique autrement qu'en combinaison avec une base. Plus tard cependant, on a appris à le préparer par différents moyens : a, en dissolvant l'oxyde uranoso-uranique dans l'acide nitrique, évaporant la solution à siccité, et maintenant le nitrate uranique en fusion au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide nitrique ; on épuise ensuite la masse jaune poreuse en la faisant bouillir dans l'eau jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Il reste une poudre jaune insoluble, qui ne contient pas d'acide nitrique, et qui est l'hydrate uranique. L'eau en enlève un sel basique qui ne cristallise pas. b. L'hydrate uraneux ou l'oxyde uranoso-uranique est précipité par l'ammoniaque caustique, qui n'est pas retenue ; on le lave ensuite bien ; on le couvre humide et incomplètement, afin qu'il ne puisse se dessécher ; on le laisse sur le filtre, où il s'oxyde insensiblement, et jaunit en se changeant en oxyde uranique. c. Ebelmen dissout de l'oxalate uranique dans l'eau ; le sel est très-peu soluble, et exige

une grande quantité d'eau pour se conserver en dissolution. La liqueur, d'un jaune opalin, est exposée à l'action immédiate de la lumière solaire : l'acide oxalique se décompose aux dépens de l'oxyde uranique, et précipite un hydrate violet d'oxyde uranoso-uranique, en laissant un liquide limpide. Cet hydrate est recueilli sur un filtre, bien lavé, et exposé encore humide à une oxydation lente ; de manière qu'il se change en hydrate uranique, qui est ensuite desséché sur l'acide sulfurique.

L'hydrate a une belle couleur jaune claire ; il est pulvérulent et très-soluble dans les acides, avec lesquels il forme des solutions d'un beau jaune. Chauffé à $+ 100^{\circ}$ dans un courant d'air, il perd la moitié de l'eau qu'il renferme, et prend une couleur jaune plus intense. Lorsqu'on expose ensuite le reste de l'hydrate dans un bain convenable, à une température qui approche de $+ 300^{\circ}$, mais ne dépasse pas ce degré, il perd aussi l'autre moitié d'eau, et l'oxyde uranique reste anhydre. Après le refroidissement, il a une belle couleur rouge brique. Exposé à une température qui dépasse $+ 300^{\circ}$, l'oxyde perd un $\frac{1}{3}$ de son oxygène ; il devient d'un gris foncé, et se trouve transformé en oxyde uranoso-uranique.

L'oxyde uranique rougit le papier de tournesol humide sur lequel on le place, tandis qu'il bleuit le papier coloré en rouge par une infusion de bois de campêche (hématoxyline). Il produit donc sur le premier la réaction d'un acide, et sur le dernier celle d'une base.

L'oxyde ou l'acide uranique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.
Urane.....	83,20	2
Oxygène.....	16,80	3

Poids atomique, = 1785,75 ; formule, = UO^3 ou $\ddot{\text{U}}$.

L'hydrate desséché sur l'acide sulfurique renferme 88,812 pour cent d'oxyde uranique et 11,188 pour cent d'eau = $\text{H}^2\ddot{\text{U}}$. L'hydrate, desséché à 100° , contient 94,075 d'oxyde uranique et 5,925 pour cent d'eau = $\text{H}\ddot{\text{U}}$. Il ne reprend pas à l'air l'eau qu'il a perdue.

L'oxyde uranique produit avec les acides en général des composés solubles, formés de 1 atome d'oxyde uranique et 1 atome d'acide, abstraction faite de la capacité de saturation de l'acide. Ces composés ressemblent plutôt à des acides doubles qu'à des sels ;

l'oxyde uranique n'y remplit pas la condition d'une base. Cependant les combinaisons que cet oxyde forme avec les acides ressemblent aux sels, en tant qu'elles sont susceptibles de donner naissance avec d'autres sels à des sels doubles. Lorsqu'on dissout l'oxyde uranique dans l'acide chlorhydrique, l'oxyde, comme d'ordinaire, ne se décompose pas en totalité en chlorure; mais il se produit une combinaison de 1 atome de chlorure d'urane avec 2 atomes d'acide uranique, c'est-à-dire, un véritable biacide-chlorure d'urane (1). On n'est pas encore parvenu à obtenir le chlorure d'urane à l'état isolé.

J'ai déjà dit que l'oxyde uranique s'unit aux bases pour former des composés insolubles. Lorsqu'on traite une solution d'oxyde uranique dans un acide par la potasse ou soude caustique en excès, on obtient un précipité qui ressemble à l'hydrate uranique, mais se compose de 1 atome d'alcali et 1 atome d'acide uranique, en combinaison chimique avec l'eau. La moitié de l'alcali s'enlève par le lavage, et le résidu jaune lavé consiste en 1 atome de base et 2 atomes d'acide uranique. Chauffé jusqu'au rouge, il perd son eau, et le sel reste coloré en rouge brique, tout comme l'oxyde uranique anhydre. La combinaison avec l'alcali est cause que l'oxyde uranique supporte une très-forte chaleur rouge sans se décomposer. En traitant une solution de l'oxyde uranique par l'ammoniaque caustique, on obtient un précipité d'uranate d'ammoniaque. Lorsqu'on essaye de laver ce précipité à l'eau, il devient gélatineux après que le sel s'est déposé dans la liqueur; il se mêle à l'eau de lavage, et traverse, comme un lait jaune, le papier du filtre. On évite cet inconvénient, si l'on pratique le lavage d'abord avec une faible solution de sel ammoniac, puis avec de l'alcool. Lorsqu'on soumet l'uranate ammoniac à l'action de la chaleur, il se dégage de l'eau, de l'ammoniaque et du gaz nitrogène, pendant qu'il reste de l'oxyde uranoso-uranique vert. Les combinaisons salines que forme l'acide uranique sont à grand excès d'acide, comme

(1) Ce fait engagea *Peligo*t à considérer l'oxyde uranique comme un radical composé, renfermant 2 atomes d'urane et 2 atomes d'oxygène; il l'appela *urane*, tandis qu'il réserva au métal le nom d'*uranium*. C'est ainsi qu'il crut expliquer d'une manière plausible les propriétés de l'acide uranique, qui lui paraissaient être des anomalies. Mais il ne semble pas ici reconnaître qu'il y aurait une anomalie, pour employer une expression mitigée, à voir un seul et même corps jouer dans les sels, tantôt le rôle d'un acide, tantôt celui d'une base.

c'est le cas des acides faibles, tels que les acides silicique et borique; et si la base est un alcali ou une terre alcaline, l'excès de l'acide uranique ne se décompose même pas à la chaleur rouge. Les uranates à base terreuse proprement dite, ou à base métallique puissante, ne se décomposent pas non plus au rouge, si l'acide n'est que de 1 ou de 2 atomes. On obtient ces sels en mêlant une solution d'oxyde uranique dans l'acide chlorhydrique avec un sel métallique ou terreux, et précipitant le mélange par l'ammoniaque, avec la précaution de ne pas séparer tout l'oxyde uranique. Le précipité, ainsi obtenu, est l'uranate de la base qui a été ajoutée. *Arfvedson* avait découvert que, lorsqu'on fait faiblement rougir ces sels dans le gaz hydrogène, il arrive, ou que l'acide seul se réduit en oxyde uraneux qui reste en combinaison avec la base, ou l'acide ainsi que la base sont réduits; mais, dans les deux cas, le résidu s'enflamme, après le refroidissement, au contact de l'air, et se convertit en un uranate. *Arfvedson* fit voir cette action pour les uranates barytique, plombique, cuivrique et ferrique; il n'y eut pas de combustion pour l'uranate potassique, traité de la même manière. Le résidu était de l'oxyde uraneux potassique, auquel l'eau ne pouvait enlever qu'une partie de potasse; mais les acides en enlevaient la totalité: l'oxyde uraneux se séparait dans un état tellement divisé, qu'il passait par le filtre lorsqu'on essayait de filtrer le mélange avant qu'il se fût éclairci de lui-même.

L'hydrate uranique se dissout dans les carbonates alcalins, et le mieux dans les bicarbonates; il se dissout surtout très-facilement dans le carbonate ammonique. Cette solubilité repose sur la formation d'un carbonate double, qui d'ordinaire commence, au bout de quelque temps, à se déposer sous forme de petits cristaux jaunes. Lorsqu'on précipite une solution concentrée de nitrate uranique par une solution également concentrée de carbonate ammonique, jusqu'à ce que le précipité se soit redissous, et qu'on décante aussitôt le liquide limpide dans le cas où il y aurait eu quelque chose de non dissous, on voit, au bout de quelques heures, se déposer un composé cristallin d'acide carbonique, d'oxyde uranique et d'oxyde d'ammonium. Ceci n'arrive pas, si la liqueur est étendue; mais, par l'évaporation, le composé se sépare sous forme d'une poudre granuleuse d'un jaune clair.

L'oxyde uranoso-uranique prend naissance pendant la calcination de l'hydrate uranique. Il est vert foncé; il a été longtemps pris

pour de l'oxyde uraneux et pour la base des sels d'urane verts. C'est le plus stable de tous les composés d'urané. Il se rencontre naturellement dans la pechblende, dont il constitue la plus grande partie. C'est ce minéral qu'on emploie de préférence pour l'extraction de l'urane. D'après *Rammelsberg*, qui analysa un échantillon aussi pur que possible de tout mélange étranger, et débarrassé des carbonates terreux par le moyen de l'acide chlorhydrique étendu, il se compose de :

Oxyde uranoso-uranique	79,148
Acide silicique	5,301
Plomb	6,204
Fer	3,083
Chaux	2,808
Magnésie	0,457
Arsenic	1,126
Bismuth et cuivre	0,648
Eau	0,362
Perte	0,913

100,000

Il faut ajouter que les espèces minérales moins pures, qui sont les plus communes, contiennent en mélange plusieurs sulfures métalliques. Attaquées par l'acide nitrique, elles laissent du soufre parmi les matières non dissoutes. Ces mélanges étrangers pourront être des sulfures de plomb, de zinc, de cuivre, de fer, du cobaltglantz niccolifère et un minerai vanadifère, qui devront être soigneusement séparés de l'urane. Plusieurs chimistes ont employé des méthodes différentes pour purifier l'oxyde uranique.

1^o *Arfvedson* s'y prit de la manière suivante: On réduit le minéral en poudre fine, et on le dissout par l'eau régale bouillante; le soufre et la gangue restent non dissous; on évapore la solution au bain d'eau pour expulser l'excès d'acide; on l'étend ensuite d'eau, et on la précipite par le sulfide hydrique. A cet effet, on sature la liqueur de sulfide hydrique, et on l'abandonne dans un flacon fermé à une température de + 40° à 50°, afin que tout l'acide arsénique soit changé en sulfure arsénique; ce qu'on obtient mieux en traitant le liquide (avant qu'il soit précipité par le sulfide hydrique) par l'acide sulfureux, d'après la méthode indiquée à l'article *Arsenic*. L'arsenic, le cuivre, le plomb et le bismuth sont

ainsi précipités. On chasse ensuite l'excès de sulfide hydrique par l'ébullition, après avoir auparavant filtré la liqueur. Celle-ci est traitée par l'ammoniaque caustique; le précipité, ainsi obtenu, est lavé et dissous, encore humide, dans du carbonate ammonique: il reste de l'oxyde ferrique non dissous, qu'on sépare de la liqueur par la filtration. Lorsqu'on évapore ensuite la liqueur jusqu'à volatilisation de l'ammoniaque, l'oxyde uranique qui s'y trouvait dissous se sépare; on le lave, on le dessèche, et on le calcine dans un creuset de platine. Il se change ainsi en oxyde uranoso-uranique vert, pendant que les uranates calcique, zincique, niccolique ou cobaltique qui s'y trouvent, ne sont pas décomposés par la calcination. Le résidu calciné est mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique un peu étendu. L'oxyde uranoso-uranique calciné ne s'y dissout plus, tandis que les uranates métalliques y sont très-solubles. On obtient donc ainsi l'oxyde uranoso-uranique pur et exempt de mélanges étrangers. On le lave d'abord avec de l'eau acidulée, puis avec de l'eau distillée; on l'a ensuite pur, après la dessiccation.

Les uranates, dissous par l'acide chlorhydrique, peuvent servir à la préparation de l'urane. A cet effet, on les précipite par l'ammoniaque; on réduit le précipité par le gaz hydrogène, et on le jette immédiatement dans l'acide chlorhydrique, qui dissout le métal étranger, et laisse l'oxyde uraneux insoluble.

2° *Peligot* pulvérise la pechblende, et sépare par suspension et lévigation la poudre minérale plus légère qui contient les terres étrangères; il dissout la poudre plus pesante dans l'acide nitrique, et évapore la solution à siccité. La masse desséchée est reprise par l'eau: il reste du sulfate plombique, ainsi que du soussulfate et sousarséniate ferrique. La solution est filtrée et évaporée jusqu'à consistance sirupeuse; puis on l'abandonne à la cristallisation. On enlève les cristaux formés, on les laisse égoutter, on les redissout, et on les fait cristalliser de nouveau. On les dissout ensuite dans l'éther, on décante le liquide de dessus ce qui aura pu rester non dissous, on le fait évaporer, on redissout le résidu salin dans l'eau, et on l'y laisse cristalliser. Ce sel, décomposé à la chaleur rouge, donne l'oxyde uranoso-uranique. Cette méthode, bien qu'elle fournisse un produit pur, est cependant très-peu avantageuse en raison de la grande quantité d'urane qui reste dans l'eau-mère, et dont elle n'indique pas la purification; d'ailleurs elle exige beaucoup de temps,

3° *Dolfs* dissout dans très-peu d'eau le nitrate uranique obtenu avec le minerai ; il filtre la liqueur, et la mêle avec une solution concentrée de carbonate ammonique jusqu'à ce que l'oxyde uranique se soit redissous ; il laisse la liqueur s'éclaircir ; il décante la partie limpide, porte le dépôt sur un filtre pour l'y laisser s'égoutter promptement. Au bout de quelques heures, le carbonate double d'oxyde uranique et d'oxyde ammonique se dépose sous forme de cristaux qu'on enlève, qu'on lave avec un peu d'eau froide, et qu'on chauffe jusqu'au rouge.

4° *Ebelmen* épuise le minerai d'urane pulvérisé, d'abord par de l'acide chlorhydrique étendu, qui se charge des carbonates terreux. La matière non dissoute est mêlée avec de la poudre de charbon, et fortement calcinée dans un creuset couvert. Il se dégage beaucoup de soufre et d'arsenic. La masse calcinée est traitée par de l'acide chlorhydrique concentré qui dissout le fer, ainsi qu'un peu de plomb et de cuivre ; puis on la lave, on la dessèche, et on la grille au rouge : il se dégage de nouveau beaucoup d'arsenic. On dissout la masse grillée dans l'acide nitrique ; on précipite l'arsenic qui reste, en traitant la liqueur par l'acide sulfureux et le sulfide hydrique ; on laisse ensuite cristalliser le nitrate uranique ; on répète la cristallisation à plusieurs reprises, et on en précipite l'oxyde uranique par l'acide oxalique. Le précipité est lavé, desséché et calciné.

De ces diverses méthodes, celle d'*Arfvedson* est évidemment la meilleure ; elle fait d'ailleurs perdre le moins d'oxyde uranique.

L'oxyde uranoso-uranique est une poudre d'un vert foncé, presque noir, suivant qu'elle est plus ou moins compacte ; cependant il donne toujours une poudre verte quand on le broie. Il n'est pas dissous par les acides étendus ou froids ; mais l'acide nitrique le convertit, à une douce chaleur, en oxyde uranique qui se dissout dans l'acide. Traité par de l'acide sulfurique concentré ou par l'acide chlorhydrique, et digéré ainsi longtemps dans un vase couvert à $+ 100^{\circ}$, il se dissout peu à peu en un liquide d'un beau vert foncé. La partie que l'acide chlorhydrique n'est pas parvenu à dissoudre après une digestion prolongée prend souvent une couleur brune ou violette foncée ; ce qui paraît provenir de ce que l'acide s'est chargé d'une plus grande quantité d'oxyde uranique, en laissant de l'oxyde uraneux ou une combinaison riche en oxyde uraneux.

Lorsqu'on sursature la solution verte par l'ammoniaque, il se précipite un hydrate uranoso-uranique gris verdâtre, qui se dissout facilement dans les acides pour former un liquide de couleur grise. Par l'ébullition, cet hydrate perd son eau, prend une couleur plus foncée, et exige ensuite, pour se dissoudre, des acides concentrés et chauds. Traité encore humide par le carbonate ammonique, l'hydrate se décompose : l'oxyde uranique se dissout avec une coloration jaune, et l'oxyde uraneux reste sous forme d'un hydrate brun. En étendant la solution dans l'acide sulfurique par l'alcool, on précipite un soussulfate uraneux gris verdâtre, pendant que la liqueur est colorée en jaune pur par le sulfate uranique qu'elle renferme. En traitant la solution dans l'acide chlorhydrique, d'abord par l'alcool, puis par l'acide sulfurique, on obtient le même précipité.

L'oxyde uranoso-uranique se compose de :

	Centièmes.	Atomes.		Centièmes.	Atomes.
Urane...	84,783	.. 3	Oxyde uraneux..	32,065	.. 1
Oxygène..	15,217	.. 4	Oxyde uranique.	67,935	.. 1

Poids atomique, = 2628,625; formule, = $\dot{U} + \ddot{U}$.

Suivant *Peligot*, l'oxyde noir, qui se produit lorsqu'on laisse l'oxyde uraneux spontanément inflammable se refroidir dans le gaz hydrogène (*voir page 735*), et remplacer celui-ci lentement par de l'air atmosphérique, est une combinaison de 2 atomes d'oxyde uraneux avec 1 atome d'oxyde uranique = $U^2\ddot{U}$; cette même combinaison se formerait, lorsqu'on expose l'oxyde uranique vert à la chaleur blanche. D'après *Ebelmen*, c'est un mélange d'oxyde uranoso-uranique avec l'oxyde uraneux, qu'on n'obtient jamais deux fois dans les mêmes proportions. Enfin, d'après *Rammelsberg*, ce n'est que de l'oxyde uranoso-uranique mêlé d'oxygène, en quantité trop petite pour autoriser à admettre l'opinion de *Peligot*. La raison de ces différences réside en ce que les particules de l'oxyde uraneux soumis à la calcination ne sont quelquefois pas toutes également frappées d'oxygène pour se convertir en oxyde uranoso-uranique. Dans d'autres cas, surtout par un refroidissement lent au contact de l'air, il arrive qu'une partie de l'oxyde uranoso-uranique se change en oxyde uranique. C'est à ces quantités si variables de l'oxyde uranique contenu dans l'oxyde uranoso-uranique, qu'il faut attribuer les nombreux résultats différents déduits des expériences sur le poids atomique de l'urane;

car l'oxyde uranoso-uranique était le composé le plus stable sur lequel on ait pu baser le calcul.

Les oxydes de l'urane se reconnaissent au chalumeau par la belle couleur verte qu'ils communiquent aux flux dans le feu de réduction. Au feu d'oxydation, cette couleur verte passe au jaune, même dans le biphosphate sodique. L'oxyde chromique et l'acide vanadique donnent les mêmes réductions; mais le chrôme ne jaunit pas dans le surphosphate sodique. L'oxyde uranique se distingue de l'acide vanadique en ce que ce dernier se dissout dans le carbonate sodique, après avoir été fondu avec ce sel sur une lame de platine; l'oxyde uranique, au contraire, ne s'y dissout pas; mais il devient rouge brique, s'il peut s'oxyder complètement.

Sulfure d'urane. L'urane et le soufre en petite quantité, mêlés ensemble et chauffés, se combinent, avec dégagement de lumière, un peu au-dessus du point de fusion du soufre. Cependant on n'obtient le sulfure d'urane, ni lorsqu'on chauffe l'oxyde uraneux avec du soufre, ni lorsqu'on le calcine dans un courant de gaz sulfure hydrique. *H. Rose* fit passer des vapeurs de sulfure carbonique sur de l'oxyde uraneux, qui était exposé, dans un tube de porcelaine, à une forte chaleur rouge. Il parvint ainsi à obtenir du sulfure d'urane d'un gris plombé presque noir, et donnant, par le frottement, une trace métallique grise. Au feu, ce sulfure brûle et se convertit en oxyde uraneux: l'acide chlorhydrique l'attaque fort peu; mais l'acide nitrique le dissout, même à froid, en laissant du soufre. On obtient aussi le sulfure d'urane par la voie humide, en versant goutte à goutte une solution de sel d'urane dans une solution de sulfhydrate ammoniac; probablement on obtient ainsi avec un sel uraneux un sulfure uraneux, et avec un sel uranique un sulfure uranique (sesquisulfure). On a prétendu que le sulfure d'urane, préparé par la voie humide, était d'un brun chocolat: c'est une erreur; car cela n'arrive, comme je l'ai démontré plus haut, que quand la dissolution contient de l'arsenic, du cuivre ou du plomb. Lorsqu'elle en est exempte, les sulfhydrates en précipitent du sulfure d'urane noir; quand on ajoute un excès de précipitant, une petite quantité du sulfure se redissout, et la liqueur prend une teinte brune foncée, et finit par devenir opaque. Si on lave le précipité sur un filtre, l'eau de lavage en dissout un peu, et prend une teinte brune foncée;

si, avant qu'il ne soit complètement lavé, on l'expose, encore humide, à l'air, et qu'on l'y laisse pendant longtemps, avec la précaution d'éviter qu'il sèche, il devient peu à peu jaune, et prend, au bout de quelques semaines, une teinte orange. On obtient la même combinaison quand on délaye dans de l'eau l'hydrate uranique contenant de l'alcali, qu'on fait passer lentement un courant de gaz sulfure hydrique à travers la liqueur, en remuant toujours, et qu'on arrête l'opération lorsque la couleur a atteint l'intensité convenable. Si l'action du sulfure hydrique n'est pas suspendue à temps, l'oxyde se convertit totalement en sulfure, et devient noir. Ce composé paraît être un oxysulfure, c'est-à-dire, une combinaison de sulfure d'urane et d'oxyde uranique. Soumis à l'action de la chaleur, il donne de l'acide sulfureux, de l'eau, et de l'oxyde uraneux. L'acide chlorhydrique le dissout avec un dégagement de gaz sulfure hydrique, et en laissant du soufre. En lavant bien et séchant le sulfure d'urane préparé par la voie humide, on obtient une masse noire, agglomérée et dure, qui ne renferme point de sulfure, et consiste en un mélange intime de soufre et d'oxyde uraneux. Quand on met cette masse en digestion dans l'acide chlorhydrique, l'oxyde uraneux s'y dissout peu à peu sans dégagement de gaz, en produisant une liqueur verte, et le soufre reste sous forme de légers flocons.

On ne connaît point encore de combinaisons de l'urane avec le *phosphore*; il ne paraît pas se combiner avec le *carbone*, le *bore* et l'*hydrogène*.

Le *potassium* réduit l'oxyde uraneux, et forme avec l'urane un alliage qui s'enflamme spontanément à l'air.

L'oxyde uranoso-uranique est employé comme matière colorante noire dans la fabrique royale de porcelaine à Berlin; mais le noir qu'il donne sur la porcelaine n'est pas aussi pur que celui de l'iridium.

20 - 22. *Cérium, Lanthane, Didyme.*

Dans la mine de fer de Bastnäs, aujourd'hui abandonnée, dans le voisinage de Westmanland, se rencontre un minéral d'un poids spécifique extraordinairement élevé, ce qui l'avait fait appeler *Pierre pesante de Bastnäs* (Bastnäs Schwerstein); c'est pourquoi *Scheele* y chercha, mais en vain, du tungstène. Ce minéral resta dans l'oubli

jusqu'à ce que, en 1803, il fut en même temps examiné par *Klaproth*, par *Hisinger* et par moi. Nous y trouvâmes un nouveau corps; *Klaproth* l'appela *terre ochroïte*. *Hisinger* et moi nous lui avons donné le nom d'*oxyde céreux*, parce qu'il a un oxyde supérieur, et que les deux oxydes donnent des sels de propriétés et de couleurs différentes. Le nom du radical *cérium* fut déduit de *Ceres*, que *Klaproth* changea en *cererium*; mais ce nom fut bientôt abandonné. Le minéral se compose principalement de silicate céreux, et reçut pour cette raison le nom de *cérite*. Plus tard on découvrit le *cérium* aussi dans les minéraux provenant d'autres localités; par exemple, dans la *gadolinite*, l'*orthite*, l'*allanite*, l'*yttrrocérite*, le fluorure de *cérium*, etc.

Mosander découvrit, en 1839, que le *cérite* renferme, outre le *cérium* proprement dit, qui a deux degrés d'oxydation, encore deux autres métaux, qui tous deux n'ont qu'un seul oxyde; il donna à l'un le nom de *lanthane*, de *λανθάνειν*, être caché, et à l'autre celui de *didyme*, de *δίδυμοι*, jumeaux. Il résulte des recherches de *Mosander* que ces deux métaux accompagnent constamment le *cérium*, même dans d'autres minéraux, mais avec des proportions variables; ainsi les *gadolinites* renferment plus de *lanthane*, et les *orthites* des environs de *Stockholm* contiennent plus de *didyme*.

Les oxydes de *lanthane* et de *didyme* ont tant de propriétés communes avec l'oxyde céreux, qu'ils ne pourraient en être séparés par les réactifs ordinaires. C'est pourquoi on n'a pas encore réussi à les obtenir assez purs pour qu'on puisse les étudier avec quelque certitude. Je ferai donc d'abord connaître les anciennes recherches sur les rapports des métaux mélangés; je dirai ensuite ce qu'on sait de chacun; enfin, pour être bref, je conserverai pour le mélange, tel qu'il se rencontre dans le *cérite*, le nom commun de *cérium*.

Le *cérium* est difficile à réduire. *Vauquelin* réduisit du tartrate céreux dans une cornue de porcelaine avec de la suie et de l'huile. Il obtint le métal en petits grains, dont une partie s'était sublimée. Ce métal était gris, cassant, plus dur que la fonte, et soluble seulement dans l'eau régale; mais cette donnée n'a pas été confirmée par des recherches ultérieures. L'oxyde céreux n'est pas réduit quand on le chauffe avec du potassium, et on obtient une poudre grise non métallique, qui est principalement de l'oxyde céreux.

On n'a pu le réduire de ses dissolutions dans les acides, ni par la pile électrique, ni par le potassium; mais la grande batterie de *Children*, à vingt-deux paires de plaques longues de plus de deux mètres, l'a réduit, volatilisé et brûlé avec un feu très-vif. — D'après les expériences plus anciennes de *Mosander*, on obtient le cérium à l'état pulvérulent, en réduisant le chlorure cérique par le potassium. On s'y prend le mieux de la manière suivante : On prépare le chlorure cérique en chauffant dans un courant de gaz chlore, parfaitement exempt d'air atmosphérique, le sulfure cérique, placé dans une boule soufflée à un tube de verre; du chlorure de soufre se dégage avec l'excès de chlore, et il reste du chlorure cérique. On fait alors passer des vapeurs de potassium sur le chlorure, qu'on a soin de chauffer; et l'on continue ainsi jusqu'à ce que le potassium ne soit plus absorbé. On coupe ensuite la boule, et on la jette dans de l'alcool de 0,84. Le chlorure potassique est dissous, ainsi qu'une portion de potassium qui s'oxyde, tandis que le cérium reste; cependant il s'en oxyde une petite quantité, et il faut refroidir l'alcool à 0° pour affaiblir l'action, et l'arrêter aussitôt que le chlorure potassique est dissous. On exprime alors le cérium, et on le sèche dans le vide. Il se présente sous forme d'une masse pulvérulente, d'un brun chocolat foncé, qui donne, sous le brunissoir, une teinte métallique d'un gris foncé. Dans cet état, il ne conduit pas l'électricité entre un couple hydro-électrique. Chauffé à l'air, il s'enflamme avant d'être arrivé au rouge, brûle avec vivacité, et passe à l'état d'oxyde cérique. *Mosander* pense que le cérium pulvérulent est rouge; car quand on l'obtient mêlé avec un sel basique, ce qui arrive quelquefois, et qu'on le traite par un acide étendu, la couleur de la portion qui n'est pas dissoute passe par toutes les nuances du rouge, à mesure que la quantité de métal diminue, jusqu'à ce qu'enfin il ne reste plus que le sel basique incolore. A l'air libre, le cérium est oxydé par l'humidité atmosphérique, et il exhale alors une odeur d'hydrogène fort désagréable, semblable à celle que répand le manganèse. Il s'oxyde rapidement dans l'eau, en dégageant du gaz hydrogène, surtout quand l'eau est un peu chaude. L'eau n'en devient pas alcaline; les acides, même les plus faibles, accélèrent singulièrement l'oxydation. — Plus tard, *Beringer* obtint le cérium exempt de lanthane, sous forme d'une poudre métallique grise.

Le poids atomique des métaux en mélange, considérés comme un seul métal, a été trouvé, = 574,696.

Oxydes de cérium. On connaît au cérium deux degrés d'oxydation : l'oxyde céreux et l'oxyde cérique.

1° *Oxyde céreux.* On l'obtient en faisant bouillir, avec de l'eau régale, le cécrite pulvérisé, qui, d'après l'analyse de *Hisinger*, est composé en centièmes, de 68,6 parties d'oxyde céreux, 18 d'acide silicique, 1 $\frac{1}{4}$ de chaux, 2 d'oxyde ferrique, et 9 $\frac{1}{2}$ d'eau. La dissolution est évaporée à siccité, et chauffée doucement; après quoi on redissout la masse dans l'eau, et on ajoute à la liqueur filtrée du benzoate ammonique; le précipité qui se forme est du benzoate ferrique. On verse dans la liqueur de l'ammoniaque caustique, qui précipite un mélange d'oxyde céreux et d'oxyde cérique. Ce précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique, la dissolution évaporée à siccité, et le résidu calciné dans une cornue, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de chlore. Le sel qui reste est dissous dans l'eau et précipité par la potasse caustique; le précipité obtenu de cette manière est l'*hydrate céreux*, qui jaunit rapidement au contact de l'air.

Cette facilité avec laquelle il s'oxyde est la cause pour laquelle on n'est pas encore parvenu à obtenir l'oxyde céreux pur et anhydre. Si l'on essaye de calciner du carbonate céreux dans des vases distillatoires, on obtient un résidu jaune, renfermant de l'oxyde cérique, formé aux dépens d'une partie de l'acide carbonique. On obtient le même corps jaune, qui est une combinaison des deux oxydes, quand on fait rougir l'oxyde cérique dans du gaz hydrogène.

Le mélange d'oxyde céreux, d'oxyde lanthanique et didymique, renferme 14,82 pour cent d'oxygène.

2° *Oxyde cérique.* On l'obtient quand on décompose le nitrate céreux par la calcination, ou qu'on fait rougir à l'air libre le carbonate céreux. Après avoir été calciné, cet oxyde est d'un rouge brique et pulvérulent. Les acides le dissolvent facilement. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore. Fondu dans la flamme extérieure avec du borax ou du phosphate ammonico-sodique, il se dissout en un verre limpide, qui est d'un rouge foncé tant qu'il est chaud, mais qui perd cette couleur en refroidissant. Dans la flamme intérieure, le verre devient incolore. Si l'on fait fondre un globule vitreux et transparent d'oxyde cérique et de borax avec un globule également limpide du même

oxyde dissous dans du phosphate ammonico-sodique, ils deviennent opaques. Si l'on prend plus d'oxyde que le flux n'en peut dissoudre, il se mêle avec le verre et produit un émail jaunâtre. Quand on verse de la potasse caustique dans la dissolution d'un sel cérique, il se précipite une matière mucilagineuse d'un jaune clair, qui est l'*hydrate cérique*, et qui devient d'un jaune foncé par la dessiccation. L'ammoniaque versée dans la dissolution d'un sel cérique en précipite ordinairement un soussel. Les alcalis caustiques ne dissolvent l'hydrate cérique ni par la voie sèche ni par la voie humide; mais les carbonates alcalins dissolvent une petite quantité de cet hydrate, en prenant une couleur jaune. Les propriétés que possède ce degré d'oxydation sont dues à l'oxyde cérique, avec lequel les oxydes des deux autres métaux se trouvent mêlés, mais sans participer aux caractères qui le font distinguer de l'oxyde cérique. On a toute raison de croire que l'oxyde cérique est un sesquioxyde, composé de 2 atomes de radical et de 3 atomes d'oxygène.

Sulfure de cérium. Ce corps a été obtenu, pour la première fois, par *Mosander*. Le cérium, chauffé dans la vapeur de soufre, prend feu, brûle, et se convertit en sulfure. Le sulfure de cérium peut être préparé, en outre, par deux procédés différents, et son aspect varie suivant la méthode d'après laquelle il a été préparé. Lorsqu'on fait passer, à la chaleur rouge, du sulfide carbonique sur du carbonate cérique, on obtient un sulfure qui est rouge, semblable au minium, poreux et léger. L'air et l'eau ne lui font subir aucune altération. Quand on fond de l'oxyde cérique avec un grand excès de sulfure de potassium dans un vase couvert, et à la chaleur du rouge blanc, et qu'ensuite on enlève le sulfure de potassium avec de l'eau, il reste du sulfure de cérium, sous forme de très-petites paillettes jaunes et brillantes, qui ont de la ressemblance avec l'or musif pulvérisé, et qui, examinées au microscope, paraissent jaunes et translucides. — Ces deux sulfures, qui diffèrent l'un de l'autre quant aux caractères extérieurs, se dissolvent facilement dans les acides, avec dégagement de gaz sulfide hydrique et sans résidu de soufre. Le sulfure jaune laisse parfois quelques légères traces de ce dernier corps, mais qui ne paraissent point entrer d'une manière essentielle dans sa composition.

Le cérium a encore un autre degré de sulfuration, qui corres-

pond, par sa composition, à l'oxyde cérique; mais il n'a pas été possible de l'isoler, et on n'a pu l'obtenir qu'en combinaison avec des sulfures électronégatifs, à l'état de sulfosel. Lorsqu'on essaye de précipiter un sel cérique par du sulfure de potassium, on obtient un mélange d'hydrate céreux et de soufre.

On obtient un *oxysulfure de cérium* quand on distille du carbonate céreux avec du soufre, ou qu'on le calcine dans un courant de gaz sulfide hydrique. C'est une poudre verdâtre, que les acides dissolvent avec dégagement de gaz sulfide hydrique et dépôt de soufre. Ordinairement cet oxysulfure est mêlé avec un peu de soussulfate céreux.

Le *phosphore*, qu'on a introduit dans une dissolution neutre et concentrée de chlorure céreux, se recouvre peu à peu d'une pellicule, dont on peut aisément le débarrasser en le faisant fondre dans de l'eau chaude. Cette pellicule se décompose à l'air libre, donne de l'acide phosphoreux, et laisse du phosphore céreux; mais elle paraît n'être qu'un mélange de phosphate et de phosphore; car, d'après les expériences de *Mosander*, on ne parvient même pas à combiner le cérium métallique avec le phosphore en le chauffant dans la vapeur de ce dernier. Exposé dans un creuset brasqué, à une chaleur violente, le phosphate céreux s'agglomère; mais il n'est ni fondu, ni réduit à l'état de phosphure de cérium.

Carbure de cérium. L'oxyde cérique, distillé avec de l'huile dans une cornue de porcelaine, donne, d'après *Laugier*, une poudre noire, qui est du carbure de cérium. Si on retire cette poudre encore chaude, elle prend feu et brûle sans flamme. *Mosander* a constaté qu'en distillant de l'oxalate céreux dans une cornue de porcelaine, et traitant le résidu par les acides, il reste du carbure de cérium noir, qui n'est pas attaqué par l'acide, mais qui, séché et chauffé, brûle avec vivacité, et laisse de l'oxyde cérique. On obtient le même carbure en calcinant doucement le tartrate céreux. Il brûle sans changer de poids, et paraît être composé de 1 atome de cérium et 2 atomes de carbone.

Séléniure céreux. On l'obtient en calcinant le sélénite céreux dans un courant de gaz hydrogène. Si le sel contient du sélénite cérique en mélange, il se sublime un peu de sélénium. Le séléniure céreux se précipite sous forme d'une poudre rouge brunâtre, qui répand à l'air l'odeur du sélénide hydrique, qui n'est

point décomposée par l'eau, mais se dissout dans les acides avec dégagement de gaz sélénide hydrique. Chauffé à l'air, il brûle, il se sublime un peu d'acide sélénieux, et il reste un sousséléniaté blanc, pulvérulent, très-peu soluble dans les acides.

Les alliages de cérium sont peu connus. *Gahn* réduisit l'oxyde cérique par le carbone, en y ajoutant, dans une expérience, de l'oxyde ferreux, et, dans l'autre, de l'oxyde plombique. Le premier mélange donna une masse grise poreuse, prenant l'aspect métallique sous la lime, attirable à l'aimant, et très-cassante. L'autre mélange donna une masse noire, peu compacte, qui, frottée sur du papier avec une sanguine polie, acquit un brillant métallique. Cette masse, enveloppée seulement dans du papier, s'est conservée sans altération pendant un espace de dix-neuf ans.

Je vais ici ajouter ce qui résulte des recherches plus récentes de *Mosander* sur le cérium et les métaux qui l'accompagnent.

Cérium. On peut séparer par trois moyens différents l'oxyde cérique des oxydes lanthanique et didymique.

1. *Mosander* y procède de la manière suivante : Les oxydes mêlés en dissolution dans l'acide chlorhydrique sont précipités par la potasse caustique ; on décante la liqueur éclaircie, et on y verse encore une solution concentrée d'hydrate potassique, avec laquelle on agite l'hydrate d'oxyde pendant qu'on y fait passer un courant de gaz chlore, jusqu'à saturation complète de l'alcali et de la liqueur : l'oxyde céreux passe à l'état d'oxyde cérique. Au moment où la liqueur est saturée de chlore, le lanthane et le didyme, ainsi qu'une partie de cérium, se dissolvent en un mélange de chlorure et d'hypochlorite, en laissant l'oxyde ferrique sous forme d'une poudre, non plus rouge brique, mais jaune pur ; on le laisse reposer pendant vingt-quatre heures avec de l'eau de chlore dans un flacon fermé, afin de le débarrasser de quelques traces d'autres oxydes, et on le lave bien. Ce qui a été dissous par le chlore est précipité de nouveau par la potasse caustique ; on le soumet au même traitement, et on répète cette opération jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité qui se dissolve dans l'eau de chlore sans déposer l'oxyde cérique.

L'oxyde cérique recueilli, qui a été épuisé par l'eau de chlore et lavé, est digéré, à une douce chaleur, avec une solution d'hydrate potassique, qui enlève de l'acide hypochloreux ; à la place

de celui-ci l'oxyde prend la potasse, qui, à son tour, est enlevée par l'acide nitrique étendu ; on lave ensuite l'oxyde et on le calcine. Il reste coloré en jaune citron.

2. J'ai constaté qu'en dissolvant le mélange d'oxydes par l'acide nitrique, évaporant la solution à siccité, et calcinant le résidu jusqu'à destruction de l'acide nitrique, on parvient à enlever l'oxyde lanthanique, mêlé de très-peu d'oxyde didymique, au moyen de l'acide nitrique, exempt d'acide nitreux, et étendu de 50 à 100 parties d'eau ; c'est avec cet acide qu'on fait doucement digérer l'oxyde calciné. L'oxyde rouge brun qui reste est une combinaison d'oxyde cérique et d'oxyde didymique, qui est peu attaquée par l'acide chlorhydrique ; mais cet acide en dissout l'oxyde didymique, et un petit reste d'oxyde lanthanique. L'oxyde cérique calciné est si peu soluble dans l'acide chlorhydrique, qu'on peut l'y faire bouillir, sans qu'il ne s'en dissolve que des traces, avec un faible dégagement de chlore. Mais lorsqu'on verse sur l'oxyde ainsi traité un mélange d'acide chlorhydrique et d'un peu d'alcool, il se change facilement en chlorure et se dissout : la liqueur prend ainsi une odeur de chlore. L'oxyde peut être alors précipité par un alcali caustique.

3. *L. L. Bonaparte* fait passer l'hydrate, ainsi précipité, à l'état d'hydrate d'oxyde cérique ; il dissout celui-ci dans l'acide nitrique, chasse l'excès d'acide par l'évaporation à une douce chaleur, mêle le résidu avec très-peu d'eau, et y verse goutte à goutte une solution aqueuse, saturée d'acide valérianique, tant qu'il se forme de précipité. Ce précipité est du valérianate cérique, d'un jaune pâle ; l'oxyde cérique en peut être séparé par un alcali ou par la calcination, et être obtenu pur. Cette méthode de séparation est fondée sur ce que le valérianate cérique est peu soluble dans l'acide nitrique étendu, tandis que le valérianate didymique s'y dissout facilement, bien qu'il soit insoluble dans l'eau. On ne peut donc pas précipiter l'oxyde cérique seul d'une solution neutre au moyen d'un valérianate alcalin, puisque l'oxyde et le sel se déposent en même temps. La liqueur ainsi traitée renferme tout l'oxyde didymique et très-peu d'oxyde cérique.

L'oxyde cérique, faiblement calciné, est, d'après *Mosander*, d'un jaune citron ; maintenu pendant une heure à une forte chaleur rouge, il prend une teinte rougeâtre, mais nullement brunâtre. Il n'est dissous que par l'acide sulfurique concentré, qui prend

à chaud une couleur jaune foncée ; après la saturation de l'acide, cette coloration passe, par la chaleur, au rouge. L'hydrate cérique est d'un beau jaune clair, tant qu'il est encore humide ; mais, par la dessiccation, il devient jaune foncé, et forme des morceaux compactes à cassure vitreuse. Il se dissout dans les acides concentrés, qu'il colore en jaune. Par l'acide chlorhydrique, il se change, avec un dégagement abondant de chlore, en chlorure céreux. Il ne se dissout pas dans les acides étendus, mais il se charge d'une partie de l'acide employé, et se convertit par là en un sel basique.

Nous ne savons que très-peu de chose de l'oxyde céreux à l'état isolé. On l'obtient en exposant le carbonate céreux dans un courant de gaz hydrogène à la chaleur blanche. L'hydrate céreux est incolore ; mais il s'oxyde promptement à l'air. L'hydrate cérique, aussi bien que l'hydrate céreux, sont un peu solubles dans le carbonate ammonique ; mais cette solubilité ne saurait être mise à profit pour les séparer des deux autres oxydes, car leur combinaison avec ceux-ci les empêche de se dissoudre. Les sels céreux sont incolores, et ont une saveur astringente sensiblement sucrée.

Lanthane. Après avoir séparé, d'après la méthode de *Mosander*, l'oxyde cérique des oxydes lanthanique et didymique, on précipite ces derniers par l'hydrate potassique, on lave bien le précipité, on le redissout dans l'acide sulfurique, on évapore la liqueur à siccité, et on chauffe le résidu à une simple lampe à alcool, pour le débarrasser d'un excès d'acide sulfurique. Le sel ainsi obtenu possède la propriété, à l'état anhydre, de se dissoudre dans très-peu d'eau à une température inférieure à $+9^{\circ}$; mais comme il se combine en même temps avec l'eau, il s'échauffe facilement au-dessus de cette température, ce qu'il faut éviter. Dans ce but, on place un vase, rempli de six fois plus d'eau que ne pèse le sel, dans un mélange de glace et d'eau, et on y introduit le sel par petites portions, jusqu'à ce que tout soit dissout. On chauffe ensuite cette solution dans un bain d'eau jusqu'à $+40^{\circ}$: le sulfate lanthanique devient insoluble, et se précipite sous forme d'une poudre faiblement colorée en rouge améthyste ; mais cette couleur est due au sel didymique.

La liqueur restante est alors devenue plus rouge qu'elle n'était. On l'évapore à siccité, et on chauffe le résidu jusqu'à ce que toute

l'eau en soit expulsée ; on répète la même opération, mais en chauffant la solution à $+ 50^{\circ}$, et la maintenant à cette température jusqu'à ce qu'il ne s'en dépose plus de sel. Le liquide qui reste encore renferme principalement du sulfate didymique. Nous y reviendrons plus bas.

Le sel précipité à chaud est du sulfate lanthanique, souillé de sel de didyme. On le débarrasse de son eau chimiquement combinée, et on le laisse ensuite se déposer, jusqu'à dix ou douze fois, en chauffant la solution préparée à froid, afin de l'obtenir parfaitement exempt de didyme et d'un blanc de neige.

On dissout ensuite ce sel dans l'eau, et on précipite la solution par le carbonate ammonique ; le précipité est bien lavé, desséché et calciné dans un creuset de platine : l'oxyde lanthanique reste.

L'oxyde lanthanique est blanc, avec une faible teinte rouge saumoné, ce qui tient probablement à la présence d'une petite quantité d'oxyde didymique. Il ne s'altère pas par une calcination prolongée. Mis dans l'eau, il s'y combine insensiblement et se réduit en une poudre blanche, qui est l'hydrate lanthanique. Ce changement se fait très-rapidement, si l'on maintient l'eau à une température voisine de $+ 100^{\circ}$. L'hydrate rétablit la couleur bleue du papier de tournesol rougi ; bouilli avec une solution de sel ammoniac, il développe de l'ammoniaque, et l'oxyde lanthanique se dissout. L'hydrate, comme l'oxyde calciné, est très-soluble, même dans les acides étendus ; mais l'oxyde lanthanique est tout à fait insoluble dans le carbonate ammonique. La potasse caustique précipite les sels de lanthane, en donnant un hydrate gélatineux, qui est difficile à laver. Pendant le lavage, il se convertit d'ordinaire complètement en carbonate lanthanique : il s'affaisse alors, et devient pulvérulent. L'oxyde lanthanique forme des sels incolores, qui ont une saveur astringente et faiblement sucrée.

L'oxyde lanthanique n'est pas réduit par le potassium ; mais le chlorure lanthanique, chauffé avec le potassium, est réduit avec dégagement de lumière : en épuisant la masse par l'alcool de 0,90, on obtient le lanthane métallique en résidu ; on le lave avec de l'alcool anhydre, on le presse et on le dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique. Il présente alors l'aspect d'une matière non fondue, d'un gris de plomb, qui se réunit, sous le brunissoir, en paillettes cohérentes, d'un éclat métallique et douces au toucher.

Mis dans l'eau froide, il donne naissance à un lent dégagement de gaz hydrogène, qui, par la chaleur, devient tumultueux, pendant qu'il se forme un hydrate gélatineux. Soumis à une douce chaleur, il s'enflamme à l'air, et brûle en se convertissant en oxyde lanthanique.

Le poids atomique du lanthane est plus élevé que celui des métaux mélangés. D'après les expériences de *Mosander*, il est d'environ 680.

On obtient le *sulfure de lanthane* en combinant fortement l'oxyde lanthanique dans un courant de sulfide carbonique. C'est une poudre d'un jaune sale, qui, en contact avec l'eau, produit de l'hydrate lanthanique, avec dégagement de sulfide hydrique.

Didyme. J'ai dit, plus haut, qu'après la séparation du sulfate lanthanique, il reste une liqueur rouge, qui renferme en solution le sulfate didymique. On étend cette liqueur de son poids d'eau, aiguisée d'acide sulfurique, et on l'abandonne à l'évaporation dans un endroit chaud. La solution, lorsqu'il n'en reste plus que le sixième de son volume, se colore ordinairement en jaune, et on la décante de la masse saline qui reste au fond. Cette masse saline est formée de gros cristaux rouges, mêlés de petites aiguilles prismatiques. On y verse ensuite un peu d'eau bouillante, qui enlève les petits prismes, et qu'on décante rapidement. Les cristaux rouges plus gros qui restent sont redissous dans l'eau, la solution est traitée par l'acide sulfurique, et abandonnée à l'évaporation spontanée; on obtient ainsi de nouveau deux sortes de cristaux : des prismes rhomboïdaux, longs, minces, et des cristaux rouges plus gros, à nombreuses facettes. Les premiers, qui constituent le sulfate didymique, sont soigneusement recueillis et séparés des derniers.

On dissout ensuite les cristaux de sulfate didymique dans l'eau, et on précipite la solution par de l'hydrate potassique en excès. Le précipité obtenu est l'hydrate didymique, qu'on porte sur un filtre. Il est d'un violet bleuâtre, et attire rapidement l'acide carbonique pendant le lavage et la dessiccation. Après la dessiccation, il est d'un violet faiblement rougeâtre. Par la calcination, il se dégage facilement de l'acide carbonique et de l'eau, et il reste de l'oxyde didymique. Ce dernier est coloré en brun; mais, en raison du mélange d'hydrate et de carbonate qui s'est ainsi décomposé, et à cause de l'état d'agrégation inégal dans lequel reste l'oxyde, 1

couleur n'est pas uniforme : la matière est constituée en partie par des morceaux bruns, quelquefois presque noirs, à cassure résinoïde, en partie par des morceaux d'un brun clair et moins compactes. La poudre du mélange est d'un bleu clair. Soumis à la chaleur blanche, cet oxyde perd sa couleur brune et se colore en blanc sale, avec une nuance gris verdâtre. L'oxyde brun, ainsi que l'oxyde blanc sale, se dissolvent dans les acides ; le premier s'y dissout avec dégagement de gaz. Dans l'eau, il ne paraît pas se convertir en hydrate. Le précipité d'hydrate didymique ne se dissout pas dans le carbonate ammonique. Chauffé au chalumeau avec le sel de phosphore, il donne, au feu de réduction, la même teinte rouge améthyste, nuancée de violet, que fournit l'acide titanique au feu de réduction. Chauffé avec du carbonate sodique sur une lame de platine, il donne une masse d'un blanc gris. Ses sels sont rouge améthyste, avec une teinte bleue manifeste.

FIN DU TOME DEUXIÈME.

FERRATA.

Tome I.

Page 597, ligne 23, lisez acide oxalique, au lieu d'acide carbonique.

Tome II.

Page 30, ligne 8, lisez gaz hydrique (vapeur d'eau), au lieu de gaz hydrogène.

Id., ligne 17, même correction.

56, ligne 34, lisez $\frac{1}{2}$, au lieu de $\frac{1}{4}$.

58, ligne 3, lisez 589,916, au lieu de 585,916.

196, ligne dernière, lisez acide sélénieux, au lieu d'acide sélénique.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.		Pages.
MÉTAUX.	1	Ammonium.....	98
Opacité.....	2	Oxyde d'ammonium.....	102
Eclat métallique.....	<i>ib.</i>	Sulfure d'ammonium.....	111
Fusibilité.....	<i>ib.</i>	Monosulfure d'ammonium.....	112
Poids et densité.....	3	Bisulfure d'ammonium.....	113
Leur propriété d'être meilleurs conduc- teurs du calorique et de l'électricité que les autres corps.....	<i>ib.</i>	Trisulfure et quadrisulfure d'ammo- nium.....	<i>ib.</i>
Malléabilité et ténacité.....	7	Quintisulfure d'ammonium.....	<i>ib.</i>
Mollesse.....	<i>ib.</i>	Septisulfure d'ammonium.....	114
Métaux et oxygène.....	9	Ammoniaque et oxyde d'ammonium eu combinaison avec des copules.....	116
Métaux et hydrogène.....	22	Oxyde urique ammoniacal; urée.....	117
Métaux et nitrogène.....	23	5. <i>Baryum</i>	121
Métaux et soufre.....	24	Baryte.....	122
Métaux et corps halogènes.....	30	Suroxyde de baryum.....	127
Métaux et phosphore.....	31	Sulfure de baryum.....	128
Métaux et carbone.....	32	Oxysulfure de baryum.....	131
Métaux et bore.....	33	Degrés de sulfuration plus élevés du baryum.....	132
Métaux et silicium.....	34	Phosphure de baryum.....	133
Combinaisons des métaux entre eux... État des métaux dans la nature, manière de les extraire de leurs minerais, et appréciation de la richesse métallique des minerais.....	35 39	6. <i>Strontium</i>	134
PREMIÈRE DIVISION. — Métaux électro- positifs, dont les oxydes forment des alcalis et des terres.	42	Strontiane.....	<i>ib.</i>
Alcalis.....	<i>ib.</i>	Suroxyde de strontium.....	136
Terres alcalines.....	<i>ib.</i>	Sulfures de strontium.....	<i>ib.</i>
Terres proprement dites.....	<i>ib.</i>	Degrés de sulfuration plus élevés du strontium.....	<i>ib.</i>
1. <i>Potassium</i>	44	7. <i>Calcium</i>	137
Sousoxyde de potassium.....	56	Chaux.....	<i>ib.</i>
Potasse.....	<i>ib.</i>	Suroxyde de calcium.....	141
Hydrate potassique.....	4 57	Sulfures de calcium.....	142
Suroxyde de potassium.....	66	Bisulfure de calcium.....	143
Nitrure potassique et amidure potas- sique.....	67	Quintisulfure de calcium.....	<i>ib.</i>
Sulfures de potassium.....	69	Oxysulfure de calcium.....	<i>ib.</i>
Monosulfure potassique.....	<i>ib.</i>	Phosphure de calcium.....	144
Bisulfure de potassium.....	72	Carbure de calcium.....	<i>ib.</i>
Trisulfure de potassium.....	<i>ib.</i>	8. <i>Magnésium</i>	145
Quadrisulfure de potassium.....	73	Magnésie.....	146
Quintisulfure de potassium.....	<i>ib.</i>	Sulfure de magnésium.....	148
Phosphure de potassium.....	78	9. <i>Aluminium</i>	149
Carbure de potassium.....	79	Aluminae.....	152
Borure de potassium.....	80	Sulfure aluminique.....	157
Siliciure de potassium.....	<i>ib.</i>	Phosphure d'aluminium.....	158
Alliages de potassium.....	<i>ib.</i>	10. <i>Glucyum</i>	<i>ib.</i>
2. <i>Sodium</i>	81	Glucyne.....	160
Sousoxyde de sodium.....	83	Sulfure glucyque.....	163
Soude.....	<i>ib.</i>	Phosphure de glucyum.....	<i>ib.</i>
Hydrate sodique.....	<i>ib.</i>	11. <i>Yttrium</i>	<i>ib.</i>
Hydruire sodique.....	86	Hydrate yttrique.....	166
Nitrure et amidure sodique.....	<i>ib.</i>	12. <i>Zirconium</i>	171
Monosulfure sodique.....	87	Zircone.....	174
3. <i>Lithium</i>	88	Hydrate zirconique.....	177
4. <i>Ammonium, ammoniacque, amide</i> ... Amide.....	91 92	Sulfure de zirconium.....	179
Ammoniaque.....	<i>ib.</i>	Carbure de zirconium.....	<i>ib.</i>
		13. <i>Thorium</i>	<i>ib.</i>
		Thorcine.....	181
		Sulfure thorique.....	183
		Phosphure thorique.....	184
		DEUXIÈME DIVISION. — Métaux élec- tronégatifs formant de préférence des	

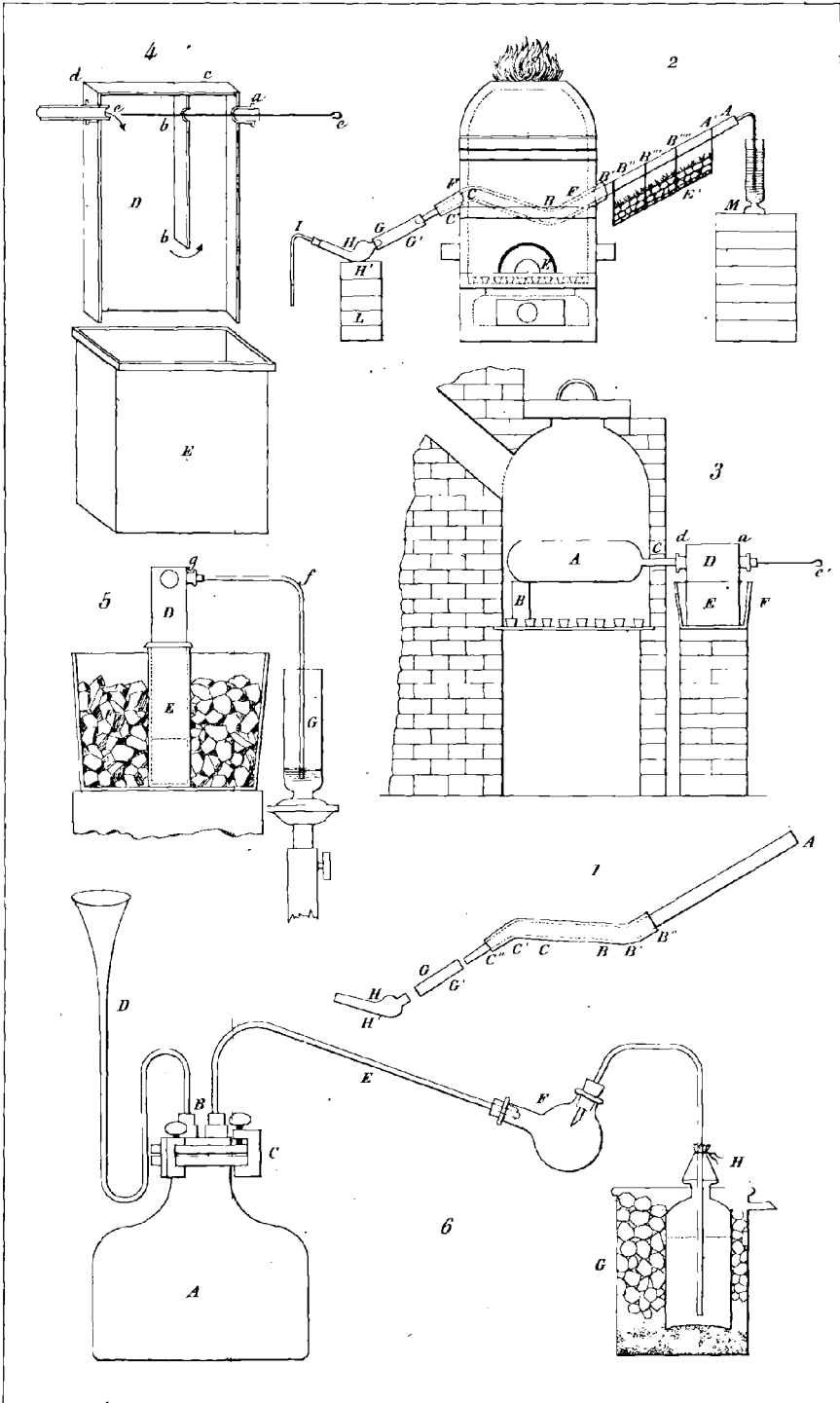
	Pages.		Pages.
acides.....	184	Arséniures de potassium et de sodium.....	261
1. <i>Selenium</i>	<i>ib.</i>	Arséniure d'aluminium.....	262
Combinaisons du sélénium avec l'oxygène.....	192	Arséniure de glucyrum.....	263
Oxyde séléniéux.....	<i>ib.</i>	4. <i>Antimoine</i>	<i>ib.</i>
Acide séléniéux.....	193	Combinaisons de l'antimoine avec l'oxygène.....	269
Acide séléniéux.....	197	1. Sousoxyde d'antimoine.....	270
Sélénide hydrique (acide sélénydrique).....	200	2. Oxyde antimonique, acide antimonieux.....	271
Sulfure de sélénium.....	203	3. Acide antimonique.....	274
Sulfide séléniéux.....	<i>ib.</i>	Antimoniate d'oxyde antimonique.....	276
Sulfide séléniéux.....	204	Antimoniure hydrique.....	277
Séléniures de phosphore.....	205	Sulfures d'antimoine.....	279
Chlorures de sélénium.....	206	1. Sulfure d'antimoine, sulfide antimonieux.....	281
Chlorure séléniéux.....	207	Oxysulfure antimonique.....	287
Bromure de sélénium.....	208	2. Sulfide antimonique.....	289
Iodure de sélénium.....	<i>ib.</i>	Phosphure d'antimoine.....	291
Fluorure de sélénium.....	<i>ib.</i>	Combinaisons de l'antimoine avec les métaux.....	292
Sélénié cachomique.....	<i>ib.</i>	Arséniure antimonique.....	<i>ib.</i>
Séléniures métalliques.....	209	Antimoniure potassique.....	<i>ib.</i>
Séléniures de potassium.....	210	5. <i>Chrome</i>	294
Séléniure d'ammonium.....	212	Combinaisons du chrome avec l'oxygène.....	296
Séléniure de baryum.....	<i>ib.</i>	Oxydes de chrome.....	<i>ib.</i>
Séléniure de calcium.....	213	1. Oxyde chromique.....	<i>ib.</i>
Séléniure aluminique.....	<i>ib.</i>	2. Acide chromique.....	301
Séléniure glucyque.....	214	Chromate d'oxyde chromique.....	307
Combinaisons du sélénium avec les corps gras.....	<i>ib.</i>	Degré d'oxydation supérieur à l'acide chromique.....	308
2. <i>Tellure</i>	215	Nitrate de chrome.....	309
Combinaisons du tellure avec l'oxygène.....	224	Sulfures de chrome.....	310
Acide tellureux; oxyde de tellure.....	<i>ib.</i>	Phosphure de chrome.....	312
Acide tellureux.....	227	6. <i>Vanadium</i>	314
Acide tellurique.....	228	1. Sousoxyde de vanadium.....	318
Telluride hydrique, acide tellurhydrique.....	232	2. Oxyde vanadique.....	<i>ib.</i>
Sulfures de tellure.....	233	3. Acide vanadique.....	319
A. Sulfide tellureux.....	<i>ib.</i>	4. Oxydes intermédiaires de vanadium.....	321
B. Sulfide tellurique.....	234	a. Oxyde pourpre.....	322
Telluribases et tellurides.....	<i>ib.</i>	b. Vanadate vanadique.....	<i>ib.</i>
Tellurure potassique.....	235	c. Bivanadate vanadique.....	323
Tellurure aluminique.....	<i>ib.</i>	d. Survanadate vanadique.....	<i>ib.</i>
Tellurure glucyque.....	236	Sulfures de vanadium.....	<i>ib.</i>
Séléniure tellurique.....	<i>ib.</i>	1. Sulfide vanadeux.....	<i>ib.</i>
3. <i>Arsenic</i>	<i>ib.</i>	2. Sulfide vanadique.....	324
Sousoxyde arsénique.....	238	Phosphure de vanadium.....	325
Acide arsénique.....	239	Alliages de vanadium.....	<i>ib.</i>
Acide arsénique.....	243	7. <i>Molybdène</i>	<i>ib.</i>
Arséniures d'hydrogène.....	245	Combinaisons de l'oxygène avec le molybdène.....	327
Arséniure d'hydrogène solide.....	<i>ib.</i>	1. Oxyde molybdeux.....	<i>ib.</i>
Arséniure trihydrique (gaz hydrogène arsénié).....	247	2. Oxyde molybdique.....	329
Sulfures d'arsenic.....	252	3. Acide molybdique.....	332
Sulfure noir d'arsenic.....	253	Molybdates d'oxyde molybdique.....	334
Sulfide hyparsénique.....	<i>ib.</i>	Sulfures de molybdène.....	336
Sulfide arsénique (orpiment).....	254	1. Bisulfure molybdique.....	<i>ib.</i>
Sulfide arsénique.....	256	2. Sulfide molybdique.....	337
Persulfure d'arsenic.....	<i>ib.</i>	Persulfide molybdique.....	338
Phosphure d'arsenic.....	257	8. <i>Tungstène</i>	339
Chlorure d'arsenic.....	<i>ib.</i>	Combinaisons du tungstène avec l'oxygène.....	340
Chloride arsénique.....	<i>ib.</i>	1. Oxyde tungstique.....	<i>ib.</i>
Bromide arsénique.....	258	2. Acide tungstique.....	343
Iodide arsénique.....	259	Tungstate tungstique.....	345
Fluoride arsénique.....	260	Sulfures de tungstène.....	346
Séléniure d'arsenic.....	261	1. Sulfure tungstique.....	<i>ib.</i>
Arséniures métalliques.....	<i>ib.</i>		

TABLE DES MATIÈRES.

759

Pages.		Pages.	
2. Sulfide tungstique.....	346	Sesquisulfure d'iridium.....	424
9. <i>Tantale</i>	348	Bisulfure d'iridium.....	425
1. Acide tantalique, oxyde tantalique.....	351	Trisulfure d'iridium.....	<i>ib.</i>
2. Acide tantalique.....	352	Phosphure d'iridium.....	<i>ib.</i>
Tantalate d'oxyde tantalique.....	355	Carbure d'iridium.....	<i>ib.</i>
Sulfure de tantale.....	356	Alliages d'iridium.....	426
Chlorures de tantale.....	358	4. <i>Platine</i>	427
Chlorure tantalique.....	359	Oxydes de platine.....	441
Fluorure tantalique.....	<i>ib.</i>	1. Oxyde platineux.....	<i>ib.</i>
Alliages du tantale.....	360	2. Oxyde platinique.....	442
10. <i>Titane</i>	<i>ib.</i>	Platine et hydrogène.....	445
Combinaisons du titane avec l'oxygène.....	363	Sulfures de platine.....	446
1. Oxyde titanique.....	<i>ib.</i>	1. Sulfure platineux.....	<i>ib.</i>
2. Oxyde titanique.....	364	2. Sulfure platinique.....	<i>ib.</i>
3. Acide titanique.....	366	Phosphure de platine.....	447
Rutile.....	370	Carbure de platine.....	448
Brookite.....	<i>ib.</i>	Borure de platine.....	<i>ib.</i>
Anatase.....	<i>ib.</i>	Siliciure de platine.....	449
Sulfure titanique.....	372	Alliages de platine.....	<i>ib.</i>
Phosphure de titane.....	373	Ammoniaque et oxyde d'ammonium, copulés avec des composés platiniques.....	454
Troisième division. — Métaux qui constituent principalement l'élément électropositif dans les combinaisons salines.....			
1. <i>Or</i>	<i>ib.</i>	Chloro-amidure de platine ammoniacale.....	<i>ib.</i>
Oxydes d'or.....	377	Amidure de platine ammoniacale.....	456
1. Oxyde aureux.....	378	5. <i>Palladium</i>	457
2. Oxyde aurique.....	<i>ib.</i>	Oxydes de palladium.....	461
Pourpre de Cassius.....	382	1. Sousoxyde de palladium.....	<i>ib.</i>
Or fulminant.....	386	Oxyde palladeux.....	<i>ib.</i>
a. Or fulminant contenant du chlore.....	<i>ib.</i>	Oxyde palladique.....	462
b. Or fulminant ne contenant pas de chlore.....	387	Sulfure palladeux.....	463
Sulfures d'or.....	388	Phosphure de palladium.....	<i>ib.</i>
1. Sulfure aureux.....	<i>ib.</i>	Carbure de palladium.....	<i>ib.</i>
2. Sulfure aurique.....	<i>ib.</i>	Alliages de palladium.....	464
Phosphure d'or.....	389	6. <i>Rhodium</i>	465
Alliages d'or.....	390	Oxyde de rhodium.....	467
1. Cémentation.....	396	Oxyde rhodique.....	<i>ib.</i>
2. Fusion avec le sulfure antimoniaque.....	<i>ib.</i>	Sulfure de rhodium.....	469
3. Fusion avec l'oxyde plombique et le soufre.....	397	Alliages de rhodium.....	470
4. <i>Cément</i>	<i>ib.</i>	7. <i>Argent</i>	<i>ib.</i>
4. <i>Osmium</i>	<i>ib.</i>	1. Oxyde argenteux.....	477
Oxydes d'osmium.....	402	2. Oxyde argentique.....	478
1. Oxyde osmique.....	<i>ib.</i>	3. Suroxyde d'argent.....	481
2. Oxyde sus-osmique.....	403	Sulfure d'argent.....	482
3. Oxyde osmique.....	404	Phosphure d'argent.....	483
4. Acide osmique.....	<i>ib.</i>	Carbure d'argent.....	<i>ib.</i>
Oxyde bleu d'osmium.....	407	Boronitride d'argent.....	484
Sulfures d'osmium.....	408	Siliciure d'argent.....	<i>ib.</i>
Monosulfure d'osmium.....	409	Alliages d'argent.....	<i>ib.</i>
Sesquisulfure d'osmium.....	<i>ib.</i>	8. <i>Mercure</i>	493
Bisulfure d'osmium.....	<i>ib.</i>	Oxydes de mercure.....	497
Trisulfure d'osmium.....	<i>ib.</i>	1. Oxyde mercurieux.....	<i>ib.</i>
Sulfide osmique.....	410	2. Oxyde mercurique.....	499
Phosphure d'osmium.....	<i>ib.</i>	Sulfures de mercure.....	504
Alliages d'osmium.....	<i>ib.</i>	Sulfure mercurieux.....	<i>ib.</i>
3. <i>Iridium</i>	411	Sulfure mercurique.....	505
1. Oxyde irideux.....	417	Sulfure mercurique noir.....	<i>ib.</i>
2. Oxyde susirideux.....	418	Sulfure mercurique rouge.....	<i>ib.</i>
3. Oxyde iridique.....	419	Phosphure de mercure.....	509
4. Oxyde susiridique.....	420	Amalgames.....	510
Oxyde bleu d'iridium.....	421	9. <i>Cuivre</i>	515
Sulfures d'iridium.....	422	1. Oxyde cuivreux.....	523
Monosulfure d'iridium.....	424	2. Oxyde cuivrique.....	526
		3. Suroxyde de cuivre.....	529
		Nitride de cuivre.....	<i>ib.</i>
		Sulfures de cuivre.....	531
		1. Sulfure cuivreux.....	<i>ib.</i>
		2. Sulfure cuivrique.....	532

Pages.		Pages.
533	Phosphure de cuivre.....	644
534	Alliages de cuivre.....	645
538	10. <i>Bismuth</i>	<i>ib.</i>
541	1. Oxyde bismuthique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	2. Oxyde bismuthique.....	646
542	3. Acide bismuthique.....	<i>ib.</i>
545	Bismuthate bismuthique.....	648
548	Sulfures de bismuth.....	649
549	1. Sulfure bismuthique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	2. Sulfure bismuthique.....	<i>ib.</i>
550	Phosphure bismuthique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Alliages de bismuth.....	650
<i>ib.</i>	Tellure de bismuth.....	666
552	11. <i>Étain</i>	667
556	Oxydes d'étain.....	668
557	1. Oxyde stanneux.....	671
559	2. Oxyde susstanneux.....	676
561	3. Oxyde stannique.....	679
566	Sulfures d'étain.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	1. Sulfure stanneux.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	2. Sulfure susstanneux.....	680
567	3. Sulfure stannique.....	<i>ib.</i>
569	Phosphure d'étain.....	682
570	Alliages d'étain.....	684
574	12. <i>Plomb</i>	689
576	Oxydes de plomb.....	690
577	1. Sousoxyde de plomb.....	692
578	2. Oxyde plombique.....	695
583	3. Suroxyde plombique.....	<i>ib.</i>
585	Minium.....	703
588	Sulfures de plomb.....	704
590	Phosphure de plomb.....	<i>ib.</i>
591	Boronitride de plomb.....	713
<i>ib.</i>	Alliages de plomb.....	716
597	13. <i>Cadmium</i>	<i>ib.</i>
600	Oxydes de cadmium.....	718
<i>ib.</i>	Sousoxyde de cadmium.....	720
<i>ib.</i>	Oxyde cadmique.....	723
601	Sulfure cadmique.....	724
602	Phosphure de cadmium.....	725
<i>ib.</i>	Alliages de cadmium.....	728
603	14. <i>Zinc</i>	729
609	Oxydes de zinc.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	1. Sousoxyde de zinc.....	730
<i>ib.</i>	2. Oxyde zincique.....	<i>ib.</i>
613	3. Suroxyde de zinc.....	731
<i>ib.</i>	Sulfure zincique.....	733
615	Phosphure de zinc.....	<i>ib.</i>
616	Alliages de zinc.....	734
620	15. <i>Nickel</i>	736
627	Oxydes de nickel.....	739
628	1. Oxyde niccolique.....	744
629	2. Suroxyde niccolique.....	745
630	3. Suroxyde niccolique.....	748
<i>ib.</i>	Sulfure niccolique.....	<i>ib.</i>
632	Phosphure de nickel.....	749
633	Alliages de nickel.....	750
635	16. <i>Cobalt</i>	751
638	Oxydes de cobalt.....	753
639	1. Oxyde cobaltique.....	755
641	2. Suroxyde de cobalt.....	755
643	Composé d'oxyde et de suroxyde de cobalt.....	755
644	Nitrate de cobalt.....	755
644	Sulfures de cobalt.....	644
645	1. Oxydure de cobalt.....	645
<i>ib.</i>	2. Sesquisulfure de cobalt.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	3. Bisulfure de cobalt.....	<i>ib.</i>
646	Phosphure de cobalt.....	646
<i>ib.</i>	Alliages de cobalt.....	<i>ib.</i>
648	17. <i>Fer</i>	648
649	Fer magnétique.....	649
<i>ib.</i>	Fer oligiste.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Fer oxydé rouge.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Fer oxydé brun.....	<i>ib.</i>
650	Fer spathique.....	650
666	1. Sousoxyde de fer.....	666
667	2. Oxyde ferreux.....	667
668	3. Oxyde ferrique.....	668
671	Oxyde ferroso-ferrique.....	671
676	4. Acide ferrique.....	676
679	Nitride de fer.....	679
<i>ib.</i>	Sulfures de fer.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	1. Soussulfure ferreux.....	<i>ib.</i>
680	2. Soussulfure ferrique.....	680
<i>ib.</i>	3. Sulfure ferreux.....	<i>ib.</i>
682	4. Sulfure ferrique.....	682
684	5. Persulfure de fer.....	684
689	Sulfide ferrique.....	689
690	Phosphure de fer.....	690
692	Carbure de fer.....	692
695	Fonte grise.....	695
<i>ib.</i>	Fonte blanche.....	<i>ib.</i>
703	Borure de fer.....	703
704	Silicure de fer.....	704
<i>ib.</i>	Alliages de fer.....	<i>ib.</i>
713	18. <i>Manganèse</i>	713
716	Oxydes de manganèse.....	716
<i>ib.</i>	1. Oxyde manganéux.....	<i>ib.</i>
718	2. Oxyde manganique.....	718
720	3. Suroxyde de manganèse.....	720
723	4. Acides du manganèse.....	723
724	<i>a.</i> Acide manganique.....	724
725	<i>b.</i> Acide permanganique.....	725
728	Sulfures de manganèse.....	728
729	Phosphure de manganèse.....	729
<i>ib.</i>	Carbure de manganèse.....	<i>ib.</i>
730	Silicure de manganèse.....	730
<i>ib.</i>	Alliages du manganèse.....	<i>ib.</i>
731	19. <i>Urane</i>	731
733	Oxydes d'urane.....	733
<i>ib.</i>	1. Sousoxyde d'urane.....	<i>ib.</i>
734	2. Oxyde uranéux.....	734
736	3. Oxyde uranique.....	736
739	Oxyde uranoso-uranique.....	739
744	Sulfure d'urane.....	744
745	20-22. <i>Cérium, Lanthane, Didyme</i>	745
748	Oxydes de cérium.....	748
<i>ib.</i>	1. Oxyde céreux.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	2. Oxyde cérique.....	<i>ib.</i>
749	Sulfure de cérium.....	749
750	Oxydure de cérium.....	750
751	Carbure de cérium.....	751
753	Sélénure de cérium.....	753
751	Cérium.....	751
753	Lanthane.....	753
755	Didyme.....	755



A LA MEME LIBRAIRIE.

TRAITÉ
D'ÉLECTRICITÉ
ET DE MAGNÉTISME,

ET DES APPLICATIONS DE CES SCIENCES

A LA CHIMIE, A LA PHYSIOLOGIE ET AUX ARTS,

PAR

M. BECQUEREL,

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'INSTITUT DE FRANCE,
PROFESSEUR-ADMINISTRATEUR AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE, ETC
ET

M. EDMOND BECQUEREL,

PROFESSEUR AU CONSERVATOIRE IMPÉRIAL DES ARTS ET MÉTIERS
AIDE-NATURALISTE AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE, ETC.

3 vol. — Prix : 24 fr.

TRAITÉ
DE
CHIMIE TECHNIQUE

APPLIQUÉE

AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE
A LA PHARMACIE ET A L'AGRICULTURE,

PAR

M. G. BARRUEL,

Ex-préparateur à la Faculté des Sciences de Paris,
ancien essayeur de la fabrication des minerais,

7 VOLUMES IN-8°

AVEC DE NOMBREUSES GRAVURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE

Prix : 49 fr.

Paris. — Typographie de Firmin Didot frères, fils et cie rue Jacob,