

ÉLÉMENTS
DE
CHIMIE INORGANIQUE.

TOME II.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
34880 Quai des-Grands-Augustins, 55.

Prof. D^r W. OSTWALD.

— — —
ÉLÉMENTS

DE

CHIMIE INORGANIQUE

TRADUITS DE L'ALLEMAND

Par L. LAZARD.

— — —
SECONDE PARTIE:

MÉTAUX.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

— — —
1905

(Tous droits réservés.)

ÉLÉMENTS

DE

CHIMIE INORGANIQUE.

CHAPITRE XX.

POTASSIUM.

Généralités sur la chimie des métaux. — Quoique les métaux soient en bien plus grand nombre que les éléments non métalliques, la chimie des métaux est relativement simple; elle présente moins de complexité. La cause de cette différence est la suivante : les composés métalliques de beaucoup les plus nombreux et les plus importants sont de nature *saline*. Or nous avons vu que, d'une façon générale, les propriétés des sels en solutions aqueuses sont déterminées essentiellement par les propriétés de leurs ions. Par suite, lorsqu'un métal ne forme qu'une seule espèce de cations, il suffit de connaître les propriétés de ce cation pour savoir comment se comportent en solution aqueuse tous les sels de ce métal. Cela suppose seulement la connaissance préalable des divers anions, dont la plupart ont été étudiés dans la chimie des éléments non métalliques.

Ainsi, en ce qui concerne les propriétés des solutions aqueuses, on possède l'essentiel de leur chimie du moment que l'on connaît les divers ions métalliques. En chimie analytique il est question, pour ainsi dire exclusivement, des solutions aqueuses, et pour avoir le fond de la chimie analytique, on n'a guère besoin de connaître que le contenu des solutions en ions et les données relatives à la solubilité de certains sels peu solubles. Au point de vue de la chimie générale, il faut encore étudier les composés à l'état solide, et aussi les composés non

salins ou indifférents, comme il en existe aussi parmi les combinaisons métalliques; de là résulte une plus grande complexité.

D'autres causes de complication dérivent des ions eux-mêmes. Beaucoup de métaux, outre qu'ils forment chacun plusieurs sortes d'ions élémentaires, présentant des propriétés différentes et des valences différentes correspondant à ces différences de propriétés, sont aptes en outre à former avec d'autres éléments des ions composés ou ions *complexes* doués de propriétés spéciales. De là dérivent de nouveaux groupes de substances, et en ce sens la chimie inorganique présente elle aussi une très grande complexité, qui pour le moment n'est nullement débrouillée; même beaucoup de traits importants de cette chimie sont encore mal dégagés.

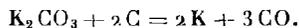
D'une façon générale il y a lieu de dire que tout anion peut former un sel avec un cation quelconque. En règle générale, la plupart des sels en solution aqueuse diluée sont dissociés en leurs ions dans une très large mesure : par suite, les propriétés de ces solutions diffèrent peu de celles qu'on se représente en faisant la somme des propriétés des ions constitutifs. Aussi, lorsque l'on constate dans des solutions salines des propriétés spéciales qui ne sont pas conformes à cette règle, on peut en conclure avec certitude que la dissociation du sel en question est faible. Inversement, du fait que ces exceptions sont relativement très rares, on peut conclure que la règle ci-dessus énoncée est très générale.

En décrivant les différents métaux, nous nous attacherons donc principalement à indiquer les différents ions auxquels chacun de ces métaux peut donner naissance, et à mettre en relief les propriétés essentielles qui caractérisent ces ions. Ces indications, à elles seules, fournissent d'une manière générale le moyen de reconnaître et de déterminer les métaux. A cette étude nous joindrons la chimie des composés métalliques solides qui, pour une raison quelconque, sont assez importants pour être signalés dans cet Ouvrage élémentaire.

Potassium. — On peut suivre dans le passé, presque jusqu'aux plus anciens monuments de la civilisation, les traces de la connaissance de certains composés du potassium. Au contraire, c'est seulement à la fin du dix-huitième siècle que les divers composés du potassium ont été conçus par Marggraf, comme les dérivés d'un élément particulier. Comme on préparait le carbonate de potasse au moyen du tartre qui se dépose dans les tonneaux au cours de la fermentation du vin, on appelait le carbonate de potasse *alcali végétal*, par opposition à l'*alcali minéral*, le carbonate de sodium ou la *soude*. Depuis longtemps

on avait soupçonné que l'hydrate de potassium, la potasse, n'était pas une substance simple, bien qu'on ne pût la décomposer. La démonstration expérimentale du fait que l'élément fondamental des divers composés potassiques est un élément *métallique* a été fournie pour la première fois en 1807 seulement, par Davy, qui décomposa l'hydrate de potassium par le courant électrique, grâce à la pile qui venait d'être découverte par Volta.

Après avoir obtenu le potassium par ce procédé, on trouva bientôt le moyen de le préparer par des méthodes purement chimiques, qui sont restées longtemps les seules employées. La réaction dont on se servait le plus est celle qui se produit à chaud entre le carbonate de potassium et le charbon; il se forme de l'oxyde de carbone et du potassium métallique, qui se volatilise et que l'on condense dans du pétrole :



Récemment on est revenu au procédé de préparation électrique, parce qu'on peut maintenant se procurer à bon compte, en quantité aussi grande qu'on le veut, l'énergie électrique nécessaire.

Le potassium est un métal blanc comme l'argent; son point de fusion est voisin de 62°; dès la température ordinaire, il est si mou qu'on peut le pétrir et qu'on le coupe au couteau sans difficulté. A 720° il bout; sa vapeur a une coloration bleu verdâtre. On peut rendre cette teinte visible en chauffant du potassium dans un tube de verre rempli d'un gaz ou d'une vapeur qui ne contient pas d'oxygène; mais le phénomène ne reste visible qu'un instant, car la vapeur de potassium attaque rapidement le verre et le recouvre d'un revêtement noir en déterminant la mise en liberté du silicium.

Le potassium s'unit à l'oxygène avec une extrême facilité; aussi décompose-t-il presque toutes les substances oxygénées. C'est pour cette raison qu'il se ternit instantanément sous l'action simultanée de l'air et de la vapeur d'eau: il se revêt alors d'une couche d'hydrate de potassium. On ne peut apercevoir l'éclat métallique du potassium que sur une surface nouvellement préparée. On peut rendre visible la surface métallique et la conserver d'une façon durable en enfermant le potassium dans un tube où l'on a fait le vide ou qu'on a rempli d'hydrogène, et en scellant ce récipient.

En raison de cette propriété, il faut pour conserver le potassium éviter absolument l'accès de l'oxygène. Les grandes quantités de potassium se gardent dans des boîtes de fer-blanc soudées; pour les petites quantités, on les conserve dans le pétrole parce qu'il n'entre pas

d'oxygène dans la composition de ce liquide. Cependant le pétrole dissout l'oxygène gazeux, et le potassium placé sous le pétrole se revêt bientôt d'une croûte d'un gris brunâtre; mais cette croûte s'épaissit très lentement et protège assez bien le reste du métal.

Un fait très remarquable est que, dans l'oxygène très sec, le potassium ne s'oxyde pas (c'est-à-dire s'oxyde très lentement), tandis que la présence d'une très faible quantité d'eau provoque immédiatement une réaction vive. Nous avons déjà rencontré antérieurement (p. 480, t. I) des exemples de phénomènes d'oxydation qui s'accélérent en présence de l'eau par suite d'une action catalytique. Quoique ce phénomène soit très fréquent, il ne doit pas être considéré comme tout à fait général, car on a trouvé des phénomènes d'oxydation dont la vitesse n'est aucunement amoindrie quand ils ont lieu entre des matières desséchées aussi soigneusement que possible: telle est par exemple la combinaison du bioxyde d'azote avec l'oxygène (p. 386, t. I).

Sur la détermination du poids de combinaison du potassium, nous avons dit l'essentiel à propos du chlore (p. 265, t. I). On a trouvé

$$K = 39,15.$$

Ion potassium. — Le potassium ne peut former qu'une seule espèce d'ion, l'ion potassium monovalent K^+ . La transformation du potassium métallique en ion potassium a lieu très facilement et dégage beaucoup d'énergie. Les propriétés chimiques du métal potassium dérivent essentiellement du fait général qu'il réagit sur les autres substances de manière à se transformer en ion potassium, c'est-à-dire à former des sels. Comme d'ailleurs en général le passage d'un sel solide à l'état dissous ne détermine qu'une faible variation d'énergie, l'état dans lequel apparaissent les sels (état solide ou état dissous) n'est pas une circonstance essentielle dans les réactions du potassium.

Nous avons déjà signalé plusieurs cas particuliers de réactions de ce genre: rappelons la préparation du silicium et du bore à partir de leurs composés halogénés. Ces réactions font partie du groupe dont nous venons de parler, puisqu'elles donnent naissance aux composés halogénés du potassium, c'est-à-dire à des sels de ce métal.

La quantité de chaleur mise en liberté par la formation de l'ion potassium aux dépens du potassium métallique est très grande; en appliquant les principes exposés page 238, t. I, on la trouve égale à 259^{kj} .

Si l'on ajoute cette quantité de chaleur à la chaleur de formation de l'anion d'un sel, la somme que l'on obtient est égale à la chaleur de formation du sel en solution aqueuse diluée. Pour en déduire la chaleur de formation du sel solide, il suffit de retrancher la chaleur de dissolution, ou au contraire d'en ajouter la valeur numérique, si la dissolution a lieu avec absorption de chaleur, comme c'est généralement le cas pour les sels de potassium.

Les solutions aqueuses qui contiennent de l'ion potassium sont incolores, à moins qu'elles ne renferment en outre une combinaison colorée. Elles ne présentent pas non plus d'autre propriété frappante. L'ion potassium assez fortement concentré est toxique pour les animaux supérieurs; en faible quantité c'est une partie constitutive indispensable de l'organisme. Chez les vertébrés il est présent en particulier dans les globules rouges du sang.

Pour reconnaître la présence de l'ion potassium dans les solutions, on se sert de quelques acides qui ont la propriété de former des sels de potassium peu solubles. Si, par exemple, à une solution qui contient de l'ion potassium, on ajoute une solution d'acide perchlorique, aussitôt (à la condition que la dilution de l'ion potassium ne soit pas trop grande) il se précipite un dépôt cristallin de perchlorate de potassium, sel peu soluble. Le même phénomène se produit si l'on ajoute une solution de perchlorate de sodium. Pour expliquer d'une façon correcte les phénomènes qui se produisent alors, il est nécessaire de présenter d'abord quelques considérations générales.

Solubilité. — On entend par *solubilité* le rapport qui existe, dans une solution saturée, entre la quantité de matière dissoute et la quantité du dissolvant. Nous avons déjà (p. 253, t. I) abordé l'étude des notions dont nous nous servons ici; mais, comme les relations sont un peu plus compliquées dans le cas où plusieurs sels sont en présence, il est nécessaire de reprendre la question dans son ensemble.

Quand on met en présence un corps solide et un liquide ⁽¹⁾, une certaine quantité du corps solide passe dans le liquide. Ce phénomène n'a pas lieu d'une manière indéfinie, il prend fin de lui-même : quand une certaine quantité de matière solide s'est dissoute, la transformation s'arrête et la solution est « saturée ».

(¹) Les solutions peuvent provenir de matières dans l'un quelconque des trois états, et exister elles-mêmes à n'importe quel état : il peut exister des solutions solides, liquides ou gazeuses de matières solides, liquides ou gazeuses; mais les solutions liquides de matières solides l'emportent tellement par leur importance que nous nous bornerons ici à ce qui les concerne.

Fait essentiel, la saturation est définie par rapport à une matière solide déterminée, *elle varie quand la matière solide varie*. Par exemple les différents états allotropiques d'une matière donnée ont par rapport à un même dissolvant des concentrations de saturation *différentes*. A ce sujet on constate une loi générale, c'est que la forme la plus stable a toujours la solubilité la plus faible, et que les formes moins stables sont de plus en plus solubles suivant leur ordre d'instabilité (p. 308, t. I).

Les solutions dont la concentration est plus faible que celle de la solution saturée sont dites *non saturées*, celles dont la concentration est plus forte sont dites *sursaturées*. Ces deux sortes de solutions sont stables par elles-mêmes; les solutions non saturées le sont sans restriction, les solutions sursaturées le sont jusqu'à certaines limites qui dépendent de la nature des matières et de la température. Si l'on met une solution non saturée en contact avec la matière solide, de la matière solide passe à l'état de solution jusqu'à ce que la concentration de saturation soit atteinte. Si la matière solide est mise en contact avec une solution *sursaturée*, il se précipite de la matière solide jusqu'à ce que l'état de saturation soit réalisé.

De là résulte, entre autres choses, que si une solution est saturée par rapport à une forme instable d'une matière polymorphe, elle doit être sursaturée par rapport à la forme stable de la même matière, et inversement. Par suite, quand les deux formes se trouvent simultanément dans le même dissolvant, il ne peut s'établir d'équilibre, puisqu'il faut que la forme stable se précipite et que la forme instable se dissolve. L'équilibre ne devient possible que quand la forme instable a complètement disparu et s'est transformée en la forme stable. Cela explique l'action accélératrice qu'exerce tout dissolvant sur les transformations de ce genre.

Si l'on élève le degré de sursaturation (par exemple en refroidissant la solution, dans le cas d'une matière dont la solubilité croît avec la température) la solution passe de l'état où il ne s'y produit pas de précipitation spontanée à l'état où la précipitation s'y produit, même sans que la phase solide soit présente. On dit du premier état qu'il est *métastable*, et du second qu'il est *instable*. La limite entre les deux états est difficile à déterminer, mais il est facile de mettre en évidence les cas bien accusés de chacun d'eux.

Si l'on ajoute à une solution saturée de petites quantités d'une autre matière quelconque, en général l'équilibre change peu; en d'autres termes, la solution reste à peu près saturée.

Certains cas particuliers paraissent s'écarter considérablement de

cette règle. Ainsi nous avons déjà signalé (p. 272, t. I) que la solubilité de l'iode dans l'eau pure est très faible, mais qu'on peut dissoudre de grandes quantités d'iode dans l'eau qui contient de l'ion iode. Mais au même endroit nous avons donné l'explication de ce phénomène : c'est que dans les solutions ainsi obtenues l'iode n'est pas à l'état d'iode libre, mais uni à l'ion iode de façon à former le nouvel ion I_3^- . Cet ion I_3^- lui-même est partiellement dissocié en ion ordinaire I^- et en iode libre I_2 , et l'iode libre n'existe qu'avec la concentration qui correspond à sa solubilité dans l'eau pure.

Ainsi, en présence de phénomènes de ce genre, qui se manifestent par des augmentations de la solubilité, on pourra toujours conclure que la matière entrée en solution a subi un changement par suite duquel sa concentration effective est devenue inférieure à sa concentration apparente.

Outre ces cas où la solubilité est augmentée, on observe aussi des cas de *diminution* de la solubilité. Ils se rapportent surtout aux sels placés dans certaines conditions bien déterminées, que nous allons étudier maintenant.

Propriétés des sels. — Au premier abord, les sels paraissent se comporter eux aussi conformément aux lois générales de la solubilité. Le phénomène de la dissolution est plus compliqué dans le cas des sels, étant donné qu'ils ne passent pas tels quels à l'état de solution, mais subissent une dissociation partielle en leurs ions. Cependant l'expérience montre que les sels eux aussi ont pour chaque température une solubilité déterminée, et qu'en général l'addition de matières étrangères en faible quantité n'exerce pas d'action notable sur cette solubilité.

Il se produit, au contraire, des effets très importants quand l'on ajoute à la solution des sels étrangers *qui ont un ion commun avec le sel considéré*.

Si l'on a par exemple une solution saturée de perchlorate de potassium, sel peu soluble (p. 239, t. I), on peut la mélanger de solutions d'autres sels, tels que le chlorure de sodium, le sulfate de magnésium, etc., sans qu'il se produise de précipité. Si, au contraire, on ajoute une solution d'un sel de potassium quelconque, comme le chlorure de potassium, ou d'un perchlorate, comme l'acide perchlorique ou le perchlorate de sodium, il se produit aussitôt un précipité notable de perchlorate de potassium.

Ce phénomène est général : *toute solution saturée d'un sel devient sursaturée par rapport à ce sel, quand on augmente la con-*

centration de l'un des ions qu'elle contient. Le sel précipite ou ne précipite pas, selon que la solution obtenue est sursaturée à un tel point, qu'il y ait production spontanée de la phase solide, ou qu'elle se trouve encore, au contraire, dans le domaine des états métastables (p. 140, t. I). Le résultat est déterminé par la nature du sel et le degré de sursaturation.

On obtient encore une solution sursaturée de perchlorate de potassium quand on met en présence de la solution d'un perchlorate la solution d'un sel de potassium quelconque; en d'autres termes, quand l'ion potassium et l'ion perchlorique se rencontrent dans une même solution. Pourvu que la concentration des deux ions ne soit pas trop faible, la limite des états métastables est immédiatement dépassée et le sel solide se dépose.

On peut donc poser d'une manière générale la conclusion suivante : *Si les ions d'un sel peu soluble se rencontrent en solution, ce sel précipitera lorsque la limite des états métastables sera franchie.* La présence des deux ions est essentielle pour qu'il y ait précipitation; cependant, par l'expérience faite avec la solution saturée de perchlorate de potassium, nous voyons que la concentration d'un des deux ions peut remplacer celle de l'autre. En effet, si dans une solution qui se trouvait saturée de perchlorate de potassium, ce sel précipite quand on augmente la quantité d'ion perchlorique sans augmenter la quantité d'ion potassium, la solution restante doit contenir beaucoup moins d'ion potassium que la solution saturée primitive. Un raisonnement analogue s'applique à la seconde expérience. Ainsi, tandis que la solution d'une matière non dissociée ne peut être saturée que pour une concentration déterminée, dans le cas de la solution d'un sel la saturation est possible avec des concentrations très diverses de ses ions; il faut seulement que, quand la concentration d'un des ions augmente, celle de l'autre ion diminue d'une façon corrélative.

Théorie de l'équilibre des solutions. — Les relations que nous venons d'exposer apparaissent comme des conséquences nécessaires de la loi de l'action de masse, si l'on considère les ions des sels comme des parties constitutives indépendantes.

Considérons le cas le plus simple, celui d'un sel constitué par deux ions monovalents, et appelons a et b les concentrations respectives de ces deux ions, c la concentration de la partie non dissociée. D'après la loi générale de l'action de masse (p. 391, t. I) pour toute solution de ce sel doit se vérifier l'équation

$$ab = kc,$$

k est dans cette équation la « constante d'équilibre » qui prend des valeurs différentes suivant la température.

Cette équation doit être valable également pour la solution saturée. Si l'on désigne par a_0 , b_0 , c_0 les concentrations dans la solution saturée, l'équation devient

$$a_0 b_0 = k c_0.$$

Les quantités que renferme le membre de droite de cette équation sont constantes pour une température donnée. Dans le cas où l'on dissout simplement un sel dans l'eau, les deux ions prennent naissance avec des concentrations égales (1); on a

$$a_0 = b_0 = \sqrt{k c_0},$$

et, par conséquent, la valeur de a_0 est elle aussi déterminée. Cette valeur varie avec la température. Ainsi la solubilité des sels purs suit exactement les lois générales que nous avons exposées précédemment.

Considérons au contraire le cas où les deux ions existent avec des concentrations inégales, comme il arrive dans les mélanges de solutions de différents sels. L'équilibre exige que le produit $a_0 b_0$ des deux concentrations ait une certaine valeur parfaitement déterminée. Par suite, plus l'une de ces concentrations est grande, plus l'autre doit être petite pour que l'équilibre ait lieu. On appelle le produit $a_0 b_0$, qui correspond à l'état d'équilibre, *produit de solubilité*. Il est petit pour les sels peu solubles, grand pour les sels aisément solubles.

Si, dans une solution, le produit des concentrations de certains ions qu'elle contient est supérieur au produit de solubilité du sel correspondant à ces ions, la solution est sursaturée pour ce sel, et il doit se déposer, à l'état solide, la quantité de ce sel nécessaire pour que le produit des concentrations prenne dans la solution restante la valeur du produit de solubilité.

Si, dans une solution, le produit ab est inférieur au produit de solubilité du sel correspondant, cette solution, en présence de ce sel à l'état solide, exerce sur lui une action dissolvante.

Ces propositions simples renferment toute la théorie de la précipitation et de la dissolution des sels. Autant elle paraît simple, autant

(1) Ici, comme dans toutes les équations d'équilibre, la concentration doit être comptée en molécules-grammes par litre. D'après le système C.G.S. il serait plus juste de compter en molécules-grammes par centimètre cube (p. 390, t. I); mais, comme on obtiendrait ainsi des nombres très petits, il est plus commode de se servir de l'unité dérivée, la molécule-gramme par litre.

ses applications sont multiples, et nous aurons encore souvent dans la suite l'occasion de recourir à cette explication et à la formule qui la résume.

Par exemple, à 15° il se dissout dans un litre d'eau 15^g,4 de perchlorate de potassium, ce qui fait 0,111 mol. Comme cette solution diluée est à peu près totalement dissociée en ions, on a

$$a_0 = 0,111 \quad \text{et} \quad b_0 = 0,111.$$

Par suite,

$$a_0 b_0 = k c_0 = 0,0123.$$

Prenons maintenant une solution qui contienne 0,5 mol d'ion potassium par litre, et ajoutons à cette solution un volume égal d'une solution d'acide perchlorique contenant 1 mol par litre. La concentration de l'ion potassium tombe par suite à 0,25, et celle de l'ion perchlorique tombe à 0,5; le produit de ces deux concentrations est donc 0,125. Mais ce nombre est bien plus grand que le nombre 0,0123, que nous avons trouvé précédemment comme produit de solubilité et qui correspond à l'état d'équilibre du perchlorate de potassium en solution aqueuse. Pour que l'équilibre s'établisse, il faut qu'il se dépose une quantité de sel solide telle que le produit des concentrations restantes prenne la valeur 0,0123.

Or, lorsque du sel solide se dépose, les quantités de chaque ion qui disparaissent sont équivalentes. Si l'on appelle x la quantité de sel solide qui se déposera (quantité mesurée en mol), on devra avoir

$$(a - x)(b - x) = 0,0123.$$

Comme, d'après notre hypothèse, a était égal à 0,25 et b à 0,5, on trouve

$$x = 0,208.$$

Ainsi, la plus grande partie de l'ion potassium se dépose, puisqu'il ne reste en solution que la quantité

$$a - x = 0,042,$$

soit un sixième de la quantité primitive.

Dans le cas où les sels ne sont plus composés d'ions monovalents, les relations que nous venons d'exposer prennent un caractère plus compliqué. Mais comme ce ne sont pas les relations générales, mais seulement les lois numériques qui se trouvent modifiées de ce fait, il est inutile pour le moment d'expliquer les formules qui correspondent aux cas plus complexes.

Autres réactions de l'ion potassium. — Le nombre des sels de potassium peu solubles est restreint; aussi n'y a-t-il pas beaucoup de réactions par lesquelles on puisse précipiter l'ion potassium. En analyse chimique on se sert spécialement de deux ions dont les sels de potassium sont peu solubles : l'acide tartrique et l'acide chloroplatinique.

L'acide tartrique est un composé organique qui a pour formule $H_2C_4O_6H_4$; on place à part et en tête deux hydrogènes pour indiquer que c'est un acide dibasique. Il forme par conséquent un sel acide et un sel normal de potassium. Si, à une solution qui contient de l'ion potassium, on mélange une solution d'acide tartrique, le sel $KHC_4O_6H_4$ se précipite à l'état de poudre cristalline.

Toutefois, il faut tenir compte de certaines circonstances qui sont essentielles au succès de la réaction.

D'abord, l'acide tartrique n'est pas un acide fort; ses solutions contiennent principalement de l'acide tartrique non dissocié et, en outre, des ions H^+ et $HC_4O_6H_4^-$. Ce sont les ions $HC_4O_6H_4^-$ qui, par leur rencontre avec l'ion potassium, amènent la formation du précipité peu soluble. Par suite, toutes les causes qui diminuent la concentration de l'ion tartrique doivent gêner la formation du précipité et rendre la réaction moins sensible.

Parmi ces causes se range notamment la présence de l'ion hydrogène. Si la solution à laquelle on ajoute l'acide tartrique contient, en même temps que de l'ion potassium, une quantité abondante d'ion hydrogène, cet ion hydrogène s'unit à l'ion tartrique en formant de l'acide tartrique non dissocié, et il peut aisément arriver que la concentration de l'ion tartrique laissé intact tombe au-dessous de la valeur nécessaire pour que la précipitation ait lieu. Pour la même raison, les acides forts, par exemple l'acide chlorhydrique, exercent sur le précipité une action *dissolvante*. Ils suppriment l'ion tartrique contenu dans la solution saturée, parce que l'hydrogène qu'ils fournissent forme, en s'unissant à cet ion tartrique, de l'acide tartrique non dissocié, et il faut alors que de nouvelles quantités de tartrate de potassium entrent en solution pour que l'équilibre se rétablisse.

Une action de ce genre ne peut évidemment avoir lieu que si l'anion considéré est celui d'un acide faible, c'est-à-dire peu dissocié, car l'anion d'un acide fort, n'ayant pas de tendance à s'unir à l'hydrogène, n'est pas notablement modifié par la présence de l'ion hydrogène. Ainsi, la solubilité du perchlorate de potassium, par exemple, ou la solubilité du sel de potassium de l'acide chloroplatinique dont nous allons prochainement parler, ne sont pas sensiblement modi-

fiées par la présence des acides forts, autrement dit de l'ion hydrogène. On peut donc noter la règle générale suivante : *les sels peu solubles des acides faibles se dissolvent en général dans les acides forts, mais il n'en est pas ainsi des sels peu solubles des acides forts.*

Ainsi, quand on a une solution acide et qu'on veut y rechercher la présence de l'ion potassium à l'aide de l'acide tartrique, il faut rendre la concentration de l'ion hydrogène aussi petite que possible. On peut y arriver en neutralisant la solution avec soin, en présence du tournesol, par une base, la soude par exemple. Mais on arrive plus vite au résultat cherché en ajoutant à la solution un excès indéterminé du sel de sodium d'un acide faible, comme l'acide acétique. Dans la solution ainsi obtenue l'anion de l'acide acétique s'unit à la plus grande partie de l'ion hydrogène présent en formant de l'acide acétique non dissocié, et la quantité d'ion hydrogène restante s'abaisse à une valeur telle qu'elle n'est plus nuisible. On fait en chimie un très grand usage de ce procédé pour affaiblir la concentration de l'ion hydrogène, et nous aurons plus d'une fois l'occasion d'y revenir.

Il est encore plus commode d'employer le tartrate acide de sodium, dont la solution contient en plus grande quantité l'ion $\text{HC}_4\text{O}_6\text{H}'_4$ dont on a besoin; ce sel a également la propriété de retenir l'ion hydrogène.

Il faut tenir compte encore d'une autre circonstance dans la recherche de l'ion potassium par l'acide tartrique : c'est la persistance avec laquelle se conservent les solutions sursaturées de tartrate acide de potassium. Même si l'on dépasse assez notablement la valeur du produit de solubilité, il ne se forme d'abord aucun précipité, et il semble en conséquence que la solution ne contenait pas d'ion potassium. En agitant énergiquement le liquide, on accélère la précipitation; un moyen encore plus sûr est d'introduire des « germes », c'est-à-dire des traces extrêmement faibles du sel solide. On obtient un produit approprié à cet usage en mélangeant intimement un peu de tartrate acide de potassium avec le centième de son poids d'une substance solide, comme par exemple le nitrate de sodium. Si, après avoir mélangé de l'acide tartrique à la solution où l'on veut rechercher l'ion potassium, on ajoute un peu de ce produit et qu'on agite convenablement, toute sursaturation est impossible et, du moment que la valeur du produit de solubilité a été dépassée, il se produit sûrement un précipité.

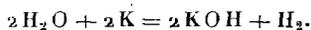
Un autre réactif très employé, surtout en analyse quantitative, pour précipiter l'ion potassium, est l'acide chloroplatinique, qu'on

appelle souvent d'une manière inexacte *chlorure de platine*. Sa composition répond à la formule H_2PtCl_6 ; d'après cette formule c'est une combinaison analogue à l'acide hydrofluosilicique H_2SiF_6 (p. 518, t. I). Une autre analogie consiste en ce que ces deux acides forment avec l'ion potassium des sels peu solubles; mais l'acide hydrofluosilicique forme également un sel peu soluble avec l'ion sodium, et par suite il ne peut servir à la séparation des deux éléments; au contraire, le chloroplatinate de sodium, à l'opposé du chloroplatinate de potassium, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Ainsi, quand à une solution qui contient de l'ion potassium on ajoute de l'acide chloroplatinique, même si cet acide est très peu concentré, le produit de solubilité est dépassé et le sel K_2PtCl_6 se dépose à l'état de précipité jaune, qui, sous le microscope, apparaît constitué par de petits octaèdres réguliers transparents. En ajoutant de l'alcool on peut rendre la réaction beaucoup plus sensible, car le sel en question est encore bien moins soluble dans l'alcool que dans l'eau.

Comme l'acide chloroplatinique est un acide fortement dissocié, du même ordre que l'acide chlorhydrique, la présence ou l'absence de l'ion hydrogène n'ont pas les mêmes conséquences importantes que dans le cas de l'acide tartrique.

Hydrate de potassium. — Quand on met le potassium en présence de l'eau, il se produit une réaction vive : de l'hydrogène se dégage et ordinairement s'enflamme par suite de l'élévation de la température; le potassium se transforme en hydrate de potassium :



L'hydrogène brûle avec une flamme de teinte rouge violacé; cela tient à la présence du potassium, qui communique cette couleur à toutes les flammes qui en contiennent. Ordinairement l'hydrate de potassium ainsi obtenu ne se dissout pas aussitôt dans l'eau : il forme une boule incandescente de matière en fusion, et cette boule est à une température si élevée qu'elle ne peut être mouillée par l'eau; lorsque tout le potassium est consumé et que la flamme s'éteint, la boule flotte encore à la surface de l'eau un certain temps; puis, quand la température s'est assez abaissée pour qu'il y ait contact entre l'eau et la boule, cette boule se dissout avec un dégagement de chaleur considérable : de l'eau se vaporise avec explosion, et de petits fragments de la masse brûlante sont projetés dans toutes les directions.

Comme l'hydrate de potassium a une forte action caustique, ces fragments peuvent causer des dommages considérables, et il faut avoir soin de couvrir à temps le récipient pour éviter qu'ils ne se répandent.

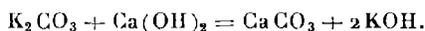
La réaction entre le potassium et l'eau est bien plus modérée quand le métal se trouve dissous dans du mercure. On appelle *amalgame de potassium* cette solution du potassium dans le mercure (amalgame est un terme général qui désigne tous les alliages contenant du mercure); on le prépare dans les laboratoires en dissolvant dans du mercure du potassium métallique; cette opération met en liberté des quantités de chaleur assez considérables.

Pour préparer en grand l'hydrate de potassium par l'action de l'amalgame de potassium sur l'eau, on commence par préparer par un procédé électrique la quantité d'amalgame nécessaire. Quand on soumet à l'électrolyse une solution de chlorure de potassium, il se dégage du chlore à l'anode et du potassium à la cathode. Si la cathode est faite de mercure à l'état métallique, le potassium s'y dissout en formant de l'amalgame de potassium (p. 233, t. I). Cet amalgame réagit avec l'eau dans une autre partie de l'appareil, et il se forme ainsi de l'hydrate de potassium et de l'hydrogène suivant l'équation indiquée plus haut; le mercure séparé du potassium est ramené dans la région cathodique.

On obtient aussi bien la solution d'hydrate de potassium par électrolyse en se servant d'une cathode en un métal quelconque, par exemple en fer. Dans ce cas, il ne se dégage absolument pas de potassium, mais seulement de l'hydrogène, et en même temps il se forme de l'hydrate de potassium. Nous avons déjà remarqué (p. 232, t. I) qu'on peut interpréter ce phénomène en admettant qu'il se forme d'abord du potassium et que, ensuite, ce potassium en réagissant avec l'eau donne de l'hydrate de potassium et de l'hydrogène. Une autre interprétation, probablement plus juste, consiste à considérer l'hydrogène comme le produit primaire de l'électrolyse. On admet que l'ion hydrogène qui existe en faibles quantités dans l'eau se décharge à la cathode et forme de l'hydrogène; la quantité corrélatrice d'ion hydroxyle reste en solution et forme avec l'ion potassium l'hydrate de potassium; à mesure que l'ion hydrogène se consomme, l'eau en fournit de nouvelles quantités. Les deux conceptions aboutissent pratiquement au même résultat. Nous n'exposerons pas ici les considérations qui peuvent porter à adopter de préférence l'une ou l'autre d'entre elles; elles ne sont pas d'un intérêt essentiel pour le sujet qui nous occupe en ce moment.

Le procédé que nous venons d'indiquer paraît plus simple que le procédé au mercure que nous avons décrit auparavant. Mais il présente une très grave difficulté : c'est que la région de la cathode, où se forme la potasse, doit être séparée avec soin de la région anodique, où le chlore se dégage : autrement, ces deux substances réagiraient l'une avec l'autre. D'autre part, il est nécessaire que le courant électrique passe sans obstacle. Les parois de séparation d'usage courant en matières poreuses (papier parchemin, vessies animales, argile) ne résistent pas à l'action simultanée du chlore et de la lessive de potasse. L'entrée de ce procédé dans la pratique dépend donc de la découverte d'une solution satisfaisante du « problème du diaphragme ».

Il existe encore une autre méthode chimique pour préparer l'hydrate de potassium : elle consiste à décomposer en solution diluée le carbonate de potassium par l'hydrate de calcium. Le calcium étant un métal bivalent, son hydrate répond à la formule $\text{Ca}(\text{OH})_2$; la réaction a lieu suivant la formule



Le phénomène s'explique de la manière suivante : l'hydrate de calcium est une substance peu soluble : 1^l d'eau en dissout seulement 2%. Le carbonate de calcium est un sel très peu soluble : sa solubilité est au moins 100 fois plus petite que celle de l'hydrate de calcium. Le carbonate de potassium et l'hydrate de potassium sont au contraire des sels solubles. Si l'on met une solution de carbonate de potassium en présence d'hydrate de calcium solide, il s'y dissout une faible quantité de cet hydrate, suivant le degré de solubilité que nous venons d'indiquer. La solution contient alors les ions Ca^{++} , OH^- , K^+ et CO_3^{--} . Parmi les quatre sels auxquels ces ions peuvent donner naissance, c'est le carbonate de calcium qui a le produit de solubilité de beaucoup le plus petit; comme le produit des valeurs numériques des concentrations de Ca^{++} et de CO_3^{--} dans la solution est une quantité bien supérieure à ce produit de solubilité, le carbonate de potassium doit se déposer à l'état solide.

Lorsque, par suite de ce phénomène, la concentration de l'ion calcium a diminué, il faut que de nouvelles quantités d'hydrate de calcium passent en solution; leur ion calcium est à son tour précipité par l'ion CO_3^{--} ; et le même phénomène se poursuit, si l'hydrate de calcium est en quantité suffisante, jusqu'à ce que la solubilité de l'ion carbonique se soit abaissée à la faible valeur qui correspond à la solubilité du carbonate de calcium. Il ne reste alors dans la solution, à

part ces quantités très faibles d'ion calcium et d'ion carbonique, que de l'ion potassium et de l'ion hydroxyle; en d'autres termes, il s'est formé de l'hydrate de potassium.

Il faut tenir compte de ce fait, que l'accroissement de la concentration de l'ion hydroxyle au cours de la réaction a pour résultat de diminuer de plus en plus la solubilité de l'hydrate de calcium; en d'autres termes, il suffit d'une concentration de plus en plus faible de l'ion calcium pour que la valeur du produit de solubilité de l'hydrate de calcium soit atteinte. Corrélativement, la quantité d'ion CO_3^{2-} , qui reste finalement en solution, est plus grande que dans une solution de carbonate de calcium pur. Cette circonstance prend d'autant plus d'importance que l'ion hydroxyle est plus concentré dans la solution. Aussi est-il nécessaire, pour que la décomposition soit poussée assez loin, de réaliser le phénomène en solution diluée (8 p. 100 au maximum).

Comme on le voit, ce procédé est une application de la loi générale d'après laquelle, quand il existe divers ions dans une solution, celui de leurs composés (de leurs sels) dont le produit de solubilité est dépassé se précipite.

Dans la pratique, pour réaliser le phénomène, on opère à la température d'ébullition. A froid, en effet, le carbonate de calcium se dépose sous une forme amorphe et beaucoup plus soluble, qui ne se transforme que lentement en une forme plus stable et moins soluble; au contraire, à la température d'ébullition la transformation est très rapide. On met l'hydrate de calcium en excès et l'on chauffe jusqu'au moment où un échantillon de liquide clair, refroidi et traité par un excès d'acide, ne dégage plus de bulles d'anhydride carbonique. Comme la solution attaque à chaud le verre et la porcelaine, on emploie des récipients en fer, métal résistant à la potasse.

En faisant évaporer la solution, on obtient l'hydrate de potasse solide KOH, qu'on appelle d'ordinaire plus brièvement *potasse*. On constate ainsi une propriété particulière à cette solution. En général, quand on fait évaporer la solution bouillante d'un autre sel, il arrive une certaine concentration à laquelle ce sel se dépose à l'état solide. Dans le cas présent, au contraire, la solution reste toujours liquide, tandis que son point d'ébullition s'élève, et le liquide finit par être constitué par de l'hydrate de potassium en fusion.

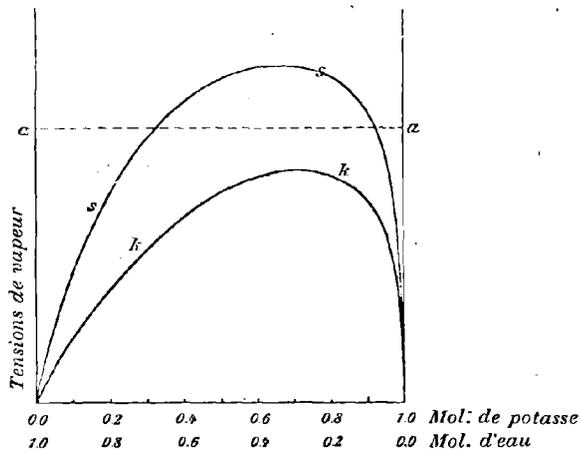
Il ne faut pas conclure de ce fait que l'hydrate de potassium est soluble dans l'eau suivant n'importe quelle proportion: c'est là une relation qui n'a jamais lieu entre une matière solide et une matière liquide. Il est permis de tirer la conclusion suivante: *il n'y a pas de solution aqueuse saturée d'hydrate de potassium dont la tension*

de vapeur atteint une atmosphère à la température de saturation.

A toutes les températures comprises entre le point de congélation de l'eau saturée de potasse et le point de fusion de la potasse anhydre, il existe des solutions aqueuses saturées de potasse, en d'autres termes, des liquides qui sont composés de potasse et d'eau, et qui sont en équilibre avec de la potasse solide. Chacun de ces liquides possède, à sa température d'équilibre (ou température de saturation), une tension de vapeur déterminée. Cette tension de vapeur tend vers zéro aux deux extrémités de la série d'états considérée. D'une part, la tension de vapeur de la solution saturée à basse température est naturellement très petite; d'autre part, la potasse fondue retient si énergiquement les premières portions d'eau qu'on lui mélange, que les tensions de vapeur des liquides ainsi constitués commencent par des valeurs très petites, malgré les valeurs élevées de la température. Entre les deux points extrêmes, la tension de vapeur des solutions saturées doit varier de manière à passer par un maximum. Pour la plupart des sels ce maximum est supérieur à 1 atmosphère; pour la potasse, il est inférieur à 1 atmosphère.

Par suite, en faisant bouillir une solution de potasse sous une pression suffisamment basse, on observera le passage de la potasse à l'état solide, comme on observe la précipitation de la plupart des autres matières dissoutes en procédant à l'ébullition sous la pression atmosphérique ordinaire.

Fig. 104.



Dans la figure 104, la courbe *kk* représente schématiquement les variations de la tension de vapeur des solutions saturées de potasse.

en fonction de la composition de ces solutions saturées; on suppose toujours égale à l'unité la somme de la quantité de potasse et de la quantité d'eau contenues dans la solution. La ligne *aa* représente la pression atmosphérique; la courbe *ss* représente les tensions de vapeur d'un autre sel quelconque qui se précipite par ébullition sous la pression atmosphérique. Ces courbes sont uniquement destinées à donner une image des phénomènes. Elles ne correspondent pas à des mesures effectives; il n'a pas encore été fait de mesures de ce genre au sujet de la potasse.

Propriétés chimiques de l'hydrate de potassium. — L'hydrate de potassium, autrement dit la potasse, est le type des bases énergiques. En solution aqueuse elle est très fortement dissociée en ses ions, et, par suite, manifeste à un haut degré les propriétés de l'ion hydroxyle. Déjà en solution très diluée elle colore le tournesol en bleu et la phtaléine du phénol en rouge. Les solutions un peu fortes donnent une sensation d'eau savonneuse, parce qu'elles dissolvent la peau des doigts et la transforment en une masse mucilagineuse; elles exercent une action dissolvante du même genre sur les graisses, la corne, les poils et les matières animales analogues. La potasse neutralise les acides de toute espèce en les transformant en sels de potassium. La plupart des sels neutres qui contiennent des métaux autres que le potassium sont décomposés par la potasse: il se forme en général les sels correspondants du potassium, et les métaux passent à l'état d'hydrates.

Il convient d'insister un peu sur cette dernière réaction, qui a de nombreuses applications analytiques et industrielles. Quand on ajoute de la solution de potasse à la solution d'un sel dont le métal forme un hydrate peu soluble, cet hydrate se précipite: cela tient à ce que, en versant de la potasse, on introduit dans la solution une telle quantité d'ion hydroxyle que le produit de solubilité de l'hydrate considéré se trouve dépassé de beaucoup. Comme les hydrates de presque tous les métaux non alcalins sont moins solubles que l'hydrate de potassium, les sels de tous ces métaux se décomposent de cette manière sous l'action de la solution de potasse.

Ainsi, avec la potasse, les solutions de sels de zinc donnent un précipité blanc d'hydrate de zinc; les solutions de sels de nickel donnent un précipité vert, les solutions de sels de cuivre un précipité bleu. Les sels d'ammonium, mélangés de potasse, donnent après échauffement un dégagement de gaz ammoniac, reconnaissable à son odeur et aux fumées qu'il forme avec l'acide chlorhydrique (p. 407,

t. I); l'ammonium en réagissant avec l'ion hydroxyle donne de l'eau et de l'ammoniaque.

Toutes ces réactions proviennent de l'ion hydroxyle et non de l'ion potassium; car, si l'on remplace l'ion potassium par de l'ion sodium ou un autre ion alcalin, en employant les hydrates respectifs de ces divers ions, il se produit exactement les mêmes phénomènes. La description que nous venons de donner ne s'applique donc pas spécialement à la potasse, mais en général aux hydrates fortement dissociés.

Nous avons étudié précédemment les propriétés spéciales à l'ion potassium.

Chlorure de potassium. — Le plus répandu des sels de potassium est le chlorure de potassium KCl ; c'est aussi le plus important au point de vue industriel. Il existe dans la nature à l'état de cristaux du système cubique; dans cet état il porte le nom de *sylvine*. Il existe en quantités bien plus considérables à l'état de combinaison avec le chlorure de magnésium. Ce minéral s'appelle *carnallite*. Nous le décrirons plus tard à propos du magnésium, et nous indiquerons en même temps le procédé de préparation du chlorure de potassium.

Le chlorure de potassium est un sel incolore, très soluble dans l'eau. Il fond à une température assez élevée (730°) en donnant un liquide incolore. Ce liquide fournit, en se solidifiant, les mêmes cristaux cubiques qu'on peut obtenir en partant de la solution aqueuse. La solubilité du chlorure de potassium dans l'eau croît d'une manière à peu près proportionnelle à la température. 100 parties d'eau dissolvent, à 0° , 28 parties de chlorure; à 100° elles en dissolvent 57 parties (p. 255, t. I).

Les solutions de ce sel présentent les réactions de ses ions.

Le chlorure de potassium est le moins cher des sels de potassium; aussi l'emploie-t-on à préparer beaucoup d'autres composés du potassium; il sert également comme engrais. Le potassium est une partie constitutive essentielle des végétaux; mais il en faut des quantités plus ou moins grandes selon l'espèce de plantes considérée. Le besoin de potassium est particulièrement grand chez la betterave. La terre arable ordinaire contient des quantités considérables de potassium, en général à l'état de silicates complexes; mais, par suite de la faible solubilité des silicates, le potassium qu'ils contiennent est difficilement utilisable; aussi, lorsque le sol a été occupé pendant un certain temps par des plantes qui demandent du potassium, devient-il nécessaire de remplacer le potassium consommé par des sels de potassium solubles. C'est à quoi servent les engrais qui contiennent de ce métal.

Ces engrais proviennent d'un vaste gisement qui s'étend à travers l'Allemagne du Nord et l'Allemagne centrale; c'est à Stassfurt qu'on l'a exploité avec le plus de résultats. Ce gisement consiste en une couche très considérable de sel marin (chlorure de sodium), recouverte de vastes dépôts de différentes substances. Étant donnée la nature de ces dépôts, il est très vraisemblable que ce sont les résidus de l'évaporation d'un ancien bassin maritime.

Bromure de potassium. — Ce composé, dont la formule est KBr , est un sel blanc qui cristallise dans le système cubique; il est très soluble dans l'eau. On l'emploie, d'une manière générale, à tous les usages auxquels peut servir l'ion brome. On en consomme de grandes quantités en photographie, pour la préparation du bromure d'argent. Il rend aussi des services en médecine.

Généralement, on prépare le bromure de potassium au moyen du brome, en dissolvant cet élément dans la lessive de potasse. On obtient ainsi un mélange de bromure et de bromate de potassium (p. 271, t. I). Si l'on se propose d'employer le bromate, il est facile d'isoler par cristallisation les deux sels qui composent ce mélange, car le bromate est bien moins soluble que le bromure. Lorsqu'on ne veut pas obtenir de bromate, on chauffe le mélange des sels avec du charbon, et le bromate se transforme en bromure :



L'iodure de potassium KI est employé dans tous les cas où l'on a besoin de l'ion iode, de la même manière que le sel KBr sert à fournir l'ion brome. L'iodure de potassium sert en particulier à la préparation des autres iodures. C'est un sel blanc, qui cristallise en cristaux anhydres du système cubique; il est encore plus soluble dans l'eau que le bromure de potassium. Il arrive souvent que ce sel prenne une coloration jaune par suite de la mise en liberté d'une certaine quantité d'iode très petite sous l'action de l'acide carbonique et de l'oxygène de l'air.

On prépare l'iodure de potassium en partant de l'iode libre; on obtient d'abord de l'iodure de fer par l'action de l'eau et du fer sur cet élément, puis on précipite la solution ainsi obtenue par la potasse; il se dépose de l'hydrate de fer, et il reste en solution de l'iodure de potassium qu'on isole par évaporation.

Le fluorure de potassium KF s'obtient en évaporant une solution de potasse qu'on a neutralisée par l'acide fluorhydrique. C'est un

sel blanc, très soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse attaque le verre; aussi convient-il de le préparer dans des récipients de platine.

Le fluorure de potassium se distingue à plusieurs égards des autres composés halogénés de potassium. Il cristallise à la température ordinaire avec de l'eau de cristallisation; ses cristaux répondent à la formule $\text{KFl} + 2\text{H}_2\text{O}$; au contraire, ceux des sels précédents sont anhydres. De plus, il peut s'unir avec un excès d'acide fluorhydrique en formant un sel acide.

Si l'on ajoute à une solution de fluorure de potassium autant d'acide fluorhydrique qu'il a fallu en employer pour neutraliser la potasse, et si l'on évapore, il cristallise un sel qui a pour formule HKFl_2 ; les cristaux, quand on les chauffe fortement, se décomposent en fluorure de potassium neutre et en acide fluorhydrique anhydre :



l'acide fluorhydrique se comporte ici comme s'il était un acide dibasique de formule H_2Fl_2 .

Comme, suivant la théorie ordinairement admise sur les valences des éléments, on ne peut lui attribuer cette composition, on a qualifié la combinaison en question de *combinaison moléculaire*; on la considèrerait comme différente des composés chimiques au sens strict de ce terme. Mais on ne peut établir aucune différence expérimentale entre ces deux espèces de composés, et l'on constate que l'acide fluorhydrique peut agir également comme un acide monobasique et comme un acide dibasique. Les faits ne sont pas encore connus d'une façon précise; il est vraisemblable que les solutions concentrées d'acide fluorhydrique contiennent simultanément les composés HFl et H_2Fl_2 avec leurs ions respectifs. Alors une solution de fluorure acide de potassium contiendrait les ions K^{\cdot} et HFl'_2 , et en même temps les ions H^{\cdot} et $2\text{Fl}'$, produits de la dissociation de l'ion HFl'_2 .

Le chlorate de potassium KClO_3 est un sel qui cristallise en lamelles anhydres monocliniques. Sa solubilité dans l'eau est faible à basse température; à haute température, elle est au contraire très considérable. Sa courbe de solubilité, obtenue en portant les températures en abscisses et les solubilités en ordonnées (*fig. 72*, p. 254, t. I), est une courbe à convexité tournée vers l'axe des abscisses; cela signifie que les accroissements de la solubilité ne sont pas proportionnels à la température, ils sont plus rapides à mesure que la température s'élève.

La préparation du chlorate de potassium est tout à fait analogue à

celle du chlorate de sodium (p. 250, t. I) : on l'obtient en faisant passer du chlore dans une solution de potasse. Un sixième seulement de la potasse passe dans ces conditions à l'état de chlorate de potassium. Aussi remplace-t-on la potasse par l'hydrate de calcium qui est bien meilleur marché et qui donne, par une réaction absolument analogue, à la fois du chlorure et du chlorate de calcium ; on ajoute à la solution ainsi obtenue une certaine quantité de chlorure de potassium calculée d'après la quantité des sels de calcium ; dans le liquide refroidi, le produit des concentrations de l'ion ClO_3^- et de l'ion potassium dépasse de beaucoup la valeur du produit de solubilité du chlorate de potassium, et par suite ce sel se précipite.

Au lieu de préparer, comme autrefois, par des réactions chimiques le chlore nécessaire à cette réaction, on l'obtient aujourd'hui par des procédés *électrolytiques*. Comme nous l'avons expliqué page 14, t. II, en électrolysant une solution de chlorure de potassium on obtient à la cathode de l'hydrogène et de la potasse, et à l'anode du chlore. Quand on se propose d'obtenir de la potasse, il est nécessaire de tenir séparés les deux produits de l'électrolyse ; au contraire, quand on veut préparer du chlorate de potassium, il faut les faire réagir entre eux, et il est très avantageux que le mélange des deux substances ait lieu d'une manière aussi rapide et aussi complète que possible. Dans les régions comme la Suisse et la Norvège, où l'on peut engendrer économiquement de l'énergie électrique, en tirant parti des forces hydrauliques, c'est par ce procédé que l'on prépare la totalité des chlorates nécessaires à la consommation.

On peut arriver, par la réaction en question, à transformer finalement tout le chlorure de potassium en chlorate, et à n'avoir, comme produit accessoire, que de l'hydrogène ; le phénomène chimique peut donc être représenté par l'équation résumée



La réaction n'a pas lieu spontanément, car les substances qui figurent dans le second membre de l'équation contiennent beaucoup plus d'énergie (que l'on considère l'énergie totale ou l'énergie libre) que les substances qui figurent dans le premier membre et à partir desquelles elles se forment. Pour rendre possible une semblable réaction, il faut fournir de l'énergie libre ; on en fournit, en effet, sous forme de courant électrique.

L'action du courant électrique consiste à transformer les ions qui se trouvent aux électrodes en matières électriquement neutres, ou inversement à transformer en ions des matières neutres. Comme cette

transformation s'accompagne toujours de variations d'énergie, il peut se présenter deux cas distincts. Ou bien à l'ensemble des transformations est lié *le dégagement* d'une certaine quantité d'énergie libre; alors le phénomène chimique peut servir à la production de l'énergie électrique sous forme de courant. C'est ce qui arrive dans les *éléments de piles*, où de l'énergie chimique est transformée en énergie électrique; nous reviendrons plus tard sur ce sujet. Ou bien les matières qui résultent de la réaction contiennent *plus* d'énergie libre que les matières primitives; alors il faut au contraire dépenser de l'énergie électrique pour rendre la réaction possible, et l'on transforme de l'énergie électrique en énergie chimique. Tel est le cas de la préparation du chlorate de potassium, phénomène que nous venons de décrire.

Les applications du chlorate de potassium reposent principalement sur sa grande richesse en oxygène et sur la facilité avec laquelle il cède cet élément. Nous avons déjà indiqué qu'il sert dans les laboratoires à la préparation de l'oxygène libre. On l'emploie également dans la fabrication des pièces de feux d'artifice et dans celle des mélanges explosifs. On obtient les produits explosifs en mélangeant au chlorate de potassium des matières combustibles; la combustion ou l'explosion est plus ou moins rapide selon la nature des matières combustibles employées.

Ainsi l'on obtient des produits qui brûlent très vite et qu'on peut enflammer par des chocs ou le frottement, en mélangeant au chlorate de potassium du soufre ou des composés métalliques du soufre. Un mélange à parties égales de chlorate de potassium et de sulfure d'antimoine brûle instantanément avec une détonation vive quand on le martelle après l'avoir placé sur un support résistant. L'explosion se produit encore plus aisément par frottement; aussi la préparation et le maniement de ce produit demandent-ils des précautions. C'est l'ingrédient le plus important que contiennent les têtes des allumettes dites suédoises.

On emploie encore de grandes quantités de chlorate de potassium en teinturerie. Certaines matières colorantes ne se forment sur les fibres à teindre que par l'oxydation d'autres matières qui sont solubles. Quand l'oxygène de l'air ne suffit pas à déterminer cette oxydation, on emploie des chlorates. Ces chlorates, eux-mêmes, à vrai dire, cèdent leur oxygène avec une vitesse assez faible à la température ordinaire; mais en accélérant la réaction par l'addition de matières catalytiques (sels de cuivre ou de vanadium), on obtient des vitesses suffisantes pour la pratique.

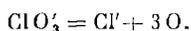
Quand on verse de l'acide chlorhydrique sur du chlorate de potassium, ce sel dégage de grandes quantités de chlore



Pour cette raison, on emploie souvent en chimie analytique ce mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique à la place de l'eau régale, en particulier pour oxyder des sulfures métalliques. On procède de la manière suivante : on verse d'abord l'acide chlorhydrique sur la substance à oxyder, puis on ajoute à froid et par petites quantités le chlorate de potassium.

Le même mélange sert à oxyder les matières organiques quand on recherche les poisons minéraux dans les produits alimentaires ou dans l'organisme. Dans ce cas, l'oxygène du chlorate de potassium agit directement comme oxydant.

Toutes ces réactions reposent sur la transformation de l'ion ClO_3' en ion chlore avec dégagement d'oxygène



Aussi peut-on les obtenir de même avec les chlorates des autres métaux. Si l'on emploie à cet usage presque exclusivement le chlorate de potassium, c'est qu'il est le plus anciennement connu et le plus facile à obtenir pur. Cependant, sa faible solubilité aux températures moyennes constitue dans beaucoup de cas un désavantage ; on le remplace alors par le chlorate de sodium (*voir plus loin*), qui est beaucoup plus soluble.

Le dégagement d'oxygène que fournit le chlorate de potassium fondu s'accélère beaucoup grâce à la présence de substances étrangères, qui ne prennent pas part à la réaction. La plus active à cet égard est l'oxyde de fer ; si, à du chlorate de potassium finement pulvérisé, on ajoute le quart de son poids d'oxyde de fer, et qu'on chauffe le mélange en un endroit, toute la masse devient incandescente et se décompose avec une grande vivacité, presque avec explosion. Le bioxyde de manganèse a une action analogue quoique plus faible ; aussi l'emploie-t-on en général pour faciliter la décomposition du chlorate (p. 75, t. I).

L'action de ces matières ajoutées au chlorate s'explique en partie seulement par le fait que, étant finement pulvérisées, elles sont accompagnées de bulles d'air dont la présence facilite le dégagement gazeux, comme il arrive pour les solutions gazeuses sursaturées. En effet, la décomposition du chlorate de potassium en chlorure et oxygène n'est pas un phénomène de dissociation aboutissant à un équi-

libre chimique mesurable : c'est une réaction de sens unique, assez comparable à la combustion du carbone dans l'oxygène. La réaction ne peut être réalisée en sens inverse : en chauffant du chlorure de potassium dans de l'oxygène, on n'obtient pas de chlorate de potassium en quantités appréciables.

Il faut donc considérer le chlorate de potassium comme un composé instable qui existe seulement parce qu'il subit une décomposition trop lente pour être rendue sensible par les moyens d'investigation ordinaires. La vitesse de décomposition n'est pas encore sensible à la température de fusion, lorsque la matière est pure ; mais les substances dont nous venons de parler accélèrent cette décomposition par une action catalytique. C'est ce qui résulte de l'expérience suivante : des poussières de finesse à peu près égale à celle de ces substances, et contenant à peu près la même quantité d'air, employées à la même température, agissent très différemment sur le chlorate fondu ; elles ne déterminent qu'une décomposition insignifiante, au lieu de provoquer une décomposition tumultueuse.

La réaction tumultueuse est d'autant plus dangereuse qu'on décompose d'un seul coup de plus grandes quantités de sel. D'après les mesures thermochimiques, la décomposition du chlorate de potassium en chlorure et en oxygène dégage 34^{kJ} . Par suite, le sel en cours de décomposition s'échauffe : de ce fait, la décomposition s'accélère. Si la présence de grandes quantités de matières rend les pertes de chaleur relativement faibles, la température devient si élevée que la décomposition s'achève en un temps tout à fait court. On a ainsi une véritable explosion.

On peut mettre en évidence l'action catalytique des matières en question de la manière suivante : on fait fondre avec précaution du chlorate de potassium pur, et l'on attend que le dégagement gazeux habituel cesse. Si, après avoir écarté du feu la matière fondue fluide, on y jette un peu de bioxyde de manganèse, elle bouillonne aussitôt avec violence, bien que la présence de la poussière froide abaisse la température.

Le *perchlorate de potassium* KClO_4 s'obtient en chauffant avec précaution le chlorate de potassium (p. 258, t. I) ; grâce à sa faible solubilité, on le sépare facilement du chlorure de potassium qui prend naissance en même temps. Quoiqu'il soit plus riche en oxygène que le chlorate de potassium, on ne l'emploie guère comme oxydant, car il cède son oxygène beaucoup plus lentement. Sa solubilité est faible, et l'on peut encore la diminuer considérablement en ajoutant de l'alcool éthylique à la solution ; on tire quelquefois

parti de cette propriété en chimie analytique pour précipiter l'ion potassium. Dans ce but, on mélange à la solution à étudier une quantité suffisante d'acide perchlorique et l'on ajoute de l'alcool anhydre de telle manière que la solution contienne au moins 70 pour 100 d'alcool. Le perchlorate de potassium est le plus facile à préparer de tous les sels de l'acide perchlorique; aussi s'en sert-on pour obtenir cet acide; il suffit de distiller le perchlorate avec de l'acide sulfurique (p. 259, t. I).

Bromate de potassium (KBrO_3). — Nous avons déjà indiqué (p. 271, t. I) que ce sel prend naissance, en même temps que du bromure de potassium, quand on fait réagir de la potasse avec du brome. Le bromate de potassium est le sel qui fournit le plus aisément l'ion BrO_3^- ; cependant il a peu d'applications.

Le bromate de potassium est moins soluble dans l'eau que le chlorate, avec lequel il est isomorphe. Comme la plupart des sels de potassium, il forme des cristaux anhydres. Sous l'action de la chaleur il se décompose facilement en bromure de potassium et oxygène; d'ordinaire une certaine quantité de brome est mise en liberté.

L'**iodate de potassium** KIO_3 est un sel peu soluble qu'on peut préparer par différents procédés. Quand on dissout de l'iode dans de la lessive de potasse, on obtient d'abord à la fois de l'hypoiodite et de l'iodure de potassium; mais l'hypoiodite se transforme très vite (beaucoup plus vite que l'hypochlorite correspondant) en iodate et iodure de potassium; ces deux sels étant très inégalement solubles, il est facile de les séparer. Il se forme aussi de l'iodate de potassium quand on fait agir sur de l'iodure de potassium des oxydants, par exemple quand on introduit un excès de chlore dans la solution.

On obtient le même sel encore plus facilement en chauffant avec précaution un mélange finement pulvérisé de chlorate de potassium et d'iodure de potassium, jusqu'à ce qu'il atteigne la température à laquelle le chlorate commence à se décomposer. Il se produit alors la réaction suivante :



et les deux sels contenus dans le mélange en fusion sont faciles à séparer par cristallisation.

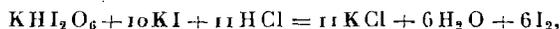
Enfin lorsqu'on fait réagir en solution de l'iode et du chlorate de potassium, en présence d'un peu d'acide azotique, il se forme de l'iodate de potassium et du chlore se dégage



Toutes ces réactions montrent que l'ion IO_3' est beaucoup plus stable que l'ion ClO_3' .

L'iodate de potassium se solidifie en cristaux anhydres quand on le fait cristalliser en solution neutre. Si l'on a acidulé la solution, on obtient par cristallisation de l'iodate acide de potassium, sel qui répond à la formule KH_2O_6 . Nous voyons encore une fois par cet exemple que des acides monobasiques sont capables de former des sels acides aussi bien que les acides dibasiques.

L'iodate acide de potassium a diverses applications en analyse quantitative, parce qu'il cristallise à l'état anhydre et qu'il est facile de le peser. D'une part, en dissolvant des quantités préalablement pesées de ce sel, on obtient des solutions d'*acidité* déterminée; il peut ainsi servir de point de départ pour les mesures relatives aux acides et aux bases. D'autre part, quand on le mélange à de l'iodure de potassium en excès et à de l'acide chlorhydrique, il se décompose suivant l'équation



en fournissant une quantité calculable d'iode libre; on peut donc s'en servir aussi dans les mesures d'iodométrie (p. 355, t. I). Cependant on n'arrive pas absolument sans difficulté à obtenir un sel de composition constante; en effet, à part le sel dont nous venons de parler, il existe un sel de formule $\text{KH}_2\text{I}_3\text{O}_9$, qui se précipite quand les solutions sont fortement acides.

Le carbonate de potassium K_2CO_3 était, avant la découverte de gisements de sels de potasse en Allemagne, le plus facile à obtenir en grandes quantités, et par suite le plus important des sels de potassium. On l'appelle en Allemagne *pottasche* parce qu'on le préparait au moyen des cendres du bois et d'autres parties des végétaux. Les plantes contiennent des sels de potassium de divers acides organiques; quand on les brûle, le carbone se transforme en anhydride carbonique, et le potassium reste dans les cendres à l'état de carbonate.

Pour l'en retirer, on épuise les cendres avec de l'eau; les sels solubles, parmi lesquels le carbonate de potassium est le plus important, se dissolvent dans l'eau, et les parties insolubles forment un résidu. Pour isoler le carbonate de potassium, il faut évaporer la solution. La préparation est d'autant plus coûteuse que la quantité d'eau à évaporer est plus considérable par rapport à la quantité de carbonate qu'elle contient; aussi est-il important d'avoir une solution aussi concentrée que possible. D'autre part, il est également important de retirer de la cendre aussi complètement que possible le carbonate

qu'elle contient, et dans ce but il est nécessaire de lessiver la cendre à plusieurs reprises avec de nouvelles quantités d'eau.

Ces deux nécessités sont opposées en apparence; il est cependant possible de les satisfaire à la fois en appliquant le *principe du contre-courant* dont nous nous sommes déjà servis en plusieurs occasions.

Considérons une série de récipients A, B, C, remplis de cendre. Quand on lessive le récipient A avec une certaine quantité d'eau, d'une part la solution ainsi obtenue n'est nullement saturée de carbonate de potassium, et d'autre part il reste dans la cendre une grande quantité de ce sel. Cela étant, pour lessiver B on emploie non pas de l'eau pure, mais la solution qui vient de A; en même temps on lessive A avec une nouvelle quantité d'eau pure. La solution qu'on retire ainsi du récipient B est beaucoup plus concentrée, et le résidu de carbonate en A se trouve diminué. La solution qui provient de B est dirigée en C, où elle s'enrichit encore de nouvelles quantités de sel; la solution qui sort de A sert à lessiver les résidus qui subsistent en B; en même temps, en versant une troisième fois de l'eau pure en A, on peut épuiser à peu près complètement la quantité de sels qui y reste encore.

Si l'on poursuit systématiquement ces opérations, l'eau de la solution se modifie dans un certain sens tandis que la cendre qu'il s'agit d'épuiser se modifie dans le sens contraire; il arrive ainsi que l'eau fraîche agit sur de la cendre presque complètement lessivée, et que la solution presque saturée agit sur de la cendre fraîche; et l'on a comme résultat, d'une part un résidu bien épuisé, et d'autre part une solution presque saturée. En disposant ainsi les opérations suivant le principe du contre-courant, on ne consomme pas plus d'eau qu'il n'en faut pour dissoudre le sel, et d'autre part la matière soluble du résidu est recueillie aussi complètement que l'on veut.

Pour rendre l'opération plus claire, nous l'avons décrite comme si elle se passait dans plusieurs récipients, mais il est facile d'en faire une opération continue. Si par un mécanisme quelconque la cendre se déplace lentement dans un tube qu'elle parcourt de bas en haut, tandis que l'eau suinte du haut vers le bas, le résultat obtenu est le même qu'avec plusieurs récipients.

Nous venons de voir qu'il existe du carbonate de potassium dans la cendre des végétaux (celles de la houille et de la lignite ne contiennent presque pas de matières solubles); il en existe aussi de grandes quantités dans les résidus qui proviennent de l'exploitation des betteraves (salins de betteraves). On trouve encore des quantités notables de

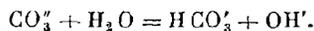
sels organiques de potassium dans les eaux de lavage des laines de mouton brutes.

Le carbonate de potassium qui provient de ces différentes sources n'est guère pur; pour obtenir un sel qui soit pur, il est commode de préparer du bicarbonate de potassium (*voir* plus bas), sel beaucoup moins soluble, et de le transformer en carbonate par la chaleur.

On prépare encore le carbonate de potassium en grandes quantités à partir du chlorure de potassium. Dans ce but, on peut tirer parti de la décomposition électrolytique grâce à laquelle on prépare la potasse (p. 14, t. II): en faisant arriver de l'anhydride carbonique dans le liquide de la région cathodique, on obtient au lieu d'hydrate de potassium du carbonate ou du bicarbonate. Il existe en outre un procédé de préparation absolument analogue à la préparation du carbonate de sodium au moyen du sel marin; nous décrirons ce procédé à propos du sodium. Enfin on prépare le carbonate de potassium par le chlorure en partant d'un sel double qui contient aussi du carbonate de magnésium; nous expliquerons la réaction à propos du magnésium.

Le carbonate de potassium est un sel blanc, très soluble dans l'eau. À la température ordinaire, la tension de vapeur de sa solution saturée est notablement inférieure à la valeur moyenne de la tension de la vapeur d'eau dans l'air; par suite le sel est déliquescent et se transforme à l'air en un liquide épais qui, après avoir subsisté un certain temps, revient à l'état solide. Cette solidification finale tient à ce que ce sel absorbe de l'acide carbonique et se transforme lentement en bicarbonate de potassium, sel moins soluble (*voir* plus bas). En évaporant avec précaution, à basse température, la solution aqueuse de carbonate, on obtient des cristaux hydratés dont la composition répond à la formule $2K_2CO_3 + 3H_2O$.

La solution aqueuse de carbonate de potassium a une assez forte réaction basique et présente aussi les autres caractères de l'ion hydroxyle. En effet, l'ion CO_3'' , qui est le produit direct de la dissociation du carbonate, réagit avec l'eau de la solution suivant l'équation

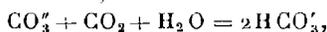


Nous avons expliqué en détail (p. 437, t. I) cette sorte de réaction à propos de l'acide phosphorique.

Le carbonate de potassium est un point de départ commode pour la préparation des autres sels de ce métal. D'une part, la plupart des acides libres, en réagissant avec le carbonate de potassium, déterminent un dégagement d'anhydride carbonique et forment les sels de potassium qui leur correspondent: cette réaction est très facile à ob-

tenir et très complète parce que, comme nous l'avons vu (p. 170, t. I), l'acide carbonique est un acide très faible. D'autre part, presque tous les sels que forme l'acide carbonique avec les métaux alcalins sont très peu solubles. Par suite, si l'on met en présence de carbonate de potassium des sels formés par ces métaux et des acides quelconques, le produit de solubilité du carbonate correspondant se trouve dépassé; ce carbonate se précipite, le sel de potassium correspondant à l'acide reste dans la solution, et on peut le préparer en évaporant la solution après l'avoir débarrassée par filtration du précipité de carbonate.

Bicarbonate de potassium. — Dans les solutions aqueuses de carbonate de potassium, l'ion CO_3'' , comme nous l'avons indiqué, se transforme partiellement sous l'action de l'eau en ion HCO_3' , mais la quantité ainsi transformée représente seulement quelques centièmes de la quantité totale. Au contraire, si l'on fait arriver dans la solution de l'anhydride carbonique, l'ion CO_3'' se transforme presque intégralement suivant l'équation



et l'on obtient ainsi une solution de carbonate acide ou carbonate *primaire* de potassium KHCO_3 . Si la solution primitive était un peu concentrée, le produit de solubilité de ce sel se trouve dépassé, et il se dépose à l'état de cristaux monocliniques.

La solution de bicarbonate de potassium a une réaction presque neutre, mais pas aussi nettement neutre que les sels d'acides forts. En solution diluée, sa réaction devient même nettement basique. C'est que le premier ion que forme l'acide carbonique qui est dibasique, tout en étant beaucoup plus fort que le second, est pourtant l'ion d'un acide très faible. Par suite, il y a hydrolyse : l'ion hydrogène de l'eau de la solution s'unit à l'ion HCO_3' et forme de l'acide carbonique non dissocié H_2CO_3 , ou bien de l'anhydride CO_2 . Pour mettre en évidence la présence de ce composé, il suffit de chauffer la solution; avant qu'on ait atteint la température d'ébullition, il se dégage des bulles, qui sont constituées par de l'anhydride carbonique. A mesure que cet anhydride s'échappe, il s'en forme de nouvelles quantités; mais comme la concentration de l'ion hydroxyle augmente de plus en plus, l'équilibre se déplace dans un sens défavorable à la production de CO_2 , et le dégagement de ce gaz finit par être pratiquement nul. La proportion des matières à laquelle correspond cet arrêt varie avec le degré de dilution; il se dégage d'autant plus d'anhydride que la dilution est plus grande.

Quoique le carbonate acide de potassium en solution aqueuse soit partiellement décomposé, en évaporant avec précaution la solution on obtient ce sel à l'état pur. En effet, au fur et à mesure que le sel pur s'est séparé de la solution saturée, il arrive nécessairement que dans la solution le phénomène de décomposition régresse, car le sel enlevé faisait partie de la quantité de sel non décomposé nécessaire à l'équilibre, et cet équilibre ne peut se rétablir que par la formation d'une nouvelle quantité de sel. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que toute la solution se soit évaporée, à la condition qu'on ne manque d'aucune des parties constitutives, et en particulier qu'il ne manque pas d'anhydride carbonique. Pour obtenir sûrement un produit pur, on veillera à ce que la solution contienne toujours un excès d'anhydride carbonique, en introduisant de temps en temps de nouvelles quantités de ce gaz dans la solution.

Ce que nous venons de dire à propos du bicarbonate de potassium s'applique à un grand nombre de cas analogues.

Quand on chauffe du bicarbonate sec, il se produit également une décomposition, et dans ce cas, la décomposition est plus complète, car on ne trouve finalement, comme résidu, que du carbonate normal de potassium. Ce phénomène est représenté par l'équation



Il est absolument analogue à l'évaporation d'un liquide volatil. A chaque température il s'établit une pression absolument déterminée, et les quantités des deux matières *solides* en présence, savoir le carbonate neutre et le carbonate acide de potassium, n'ont aucune influence sur la valeur de cette pression. Lorsque, la température ayant une valeur déterminée, on a établi la pression pour laquelle l'équilibre subsiste, si l'on cherche à diminuer cette pression en augmentant le volume, de nouvelles quantités de carbonate acide se décomposent jusqu'à ce que la pression ait repris sa valeur primitive. Inversement, en diminuant le volume, on n'augmente la pression que d'une façon momentanée, car il se produit une absorption d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau jusqu'à ce que l'ancienne pression soit rétablie.

Ces faits peuvent se déduire comme conséquences de la loi des phases. Le système comprend ici trois parties constitutives, et il y a trois phases en présence, savoir : les deux sels solides et le mélange gazeux. Par suite il existe encore deux libertés, et à chaque température nous pouvons réaliser des pressions diverses, à la condition de faire varier d'une façon corrélative la composition du mélange

gazeux. Mais en produisant ce mélange aux dépens du bicarbonate, nous rendons sa composition constante, puisqu'il est formé d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau à nombre égal de molécules-grammes, et par suite aussi à volumes égaux. Nous avons donc disposé, de ce fait, d'une des libertés, et il ne nous en reste plus qu'une, de telle sorte qu'à chaque température correspond une pression déterminée.

Au contraire, si l'on fait varier la composition de la vapeur, on peut faire varier la pression du mélange à température donnée. La loi de ces variations s'obtient en appliquant la théorie de l'équilibre chimique. Dans l'équation



nous avons quatre matières; désignons, en suivant l'ordre des termes, respectivement par a , b , c et d les concentrations de ces matières; ces quantités vérifient la relation

$$a^2 = \text{K} \cdot bcd,$$

dans laquelle K représente la constante d'équilibre (p. 391, t. I). Or les quantités a et b sont constantes, puisqu'elles correspondent à des matières solides; en réunissant toutes les constantes, on obtient l'équation

$$cd = \text{C},$$

dans laquelle C est une nouvelle constante, qui dépend encore de la température, mais ne dépend plus des concentrations ni des quantités des matières qui prennent part au phénomène. Il en résulte que si, à une température donnée, on augmente dans le mélange gazeux la concentration de la vapeur d'eau, il faut que la concentration de l'anhydride carbonique diminue jusqu'à ce que le produit des deux concentrations ait repris sa valeur antérieure, et l'inverse est également vrai. Par suite, le bicarbonate se décomposera en moins grandes quantités dans une atmosphère de vapeur d'eau ou d'anhydride carbonique que dans le vide ou dans un gaz étranger. La même règle s'applique d'une façon générale à tous les phénomènes analogues de décomposition.

Le sulfate de potassium K_2SO_4 cristallise sans eau de cristallisation en pyramides rhombiques qui, grâce à leurs troncatures, paraissent appartenir au système hexagonal. Ces faits d'imitation qu'on peut rapprocher du mimétisme des animaux inférieurs, ne sont pas rares chez les cristaux; on n'en a pas encore trouvé l'interprétation.

Ce sel est peu soluble dans l'eau; quand la température s'élève, sa solubilité croît d'une façon presque linéaire.

Le sulfate de potassium est une partie constitutive des sels doubles que contiennent les gisements dont nous avons parlé. Par cristallisation on l'obtient à l'état pur. Il sert à la préparation de l'alun (*voir* aluminium) et à celle du carbonate de potassium; on l'emploie aussi comme engrais.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il se transforme en *sulfate acide* ou *bisulfate de potassium*, suivant l'équation



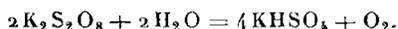
Le sulfate acide est très soluble dans l'eau; il fond à 200°; si l'on continue à le chauffer, il perd les éléments de l'eau et se transforme en pyrosulfate $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (p. 347, t. I), sel qui se décompose à la température du rouge en donnant du sulfate neutre et de l'anhydride sulfurique. Cette décomposition permet de préparer l'anhydride sulfurique en partant de l'acide; mais, depuis qu'on sait préparer directement l'anhydride, ce procédé n'a plus aucune importance industrielle.

Le sulfate acide de potassium est employé en analyse chimique parce qu'à sa température de fusion il exerce une action énergique sur un grand nombre de matières, notamment des oxydes basiques et des silicates, qu'il dissout et qu'il décompose. Son action est notablement plus énergique que celle de l'acide sulfurique; cela tient à ce que, avec le sulfate, on peut élever davantage la température; avec l'acide sulfurique la limite supérieure est 340°, point d'ébullition de cet acide.

La solution aqueuse de bisulfate de potassium a une réaction fortement acide, car l'anion HSO_4^- du bisulfate se dissocie partiellement en H^+ et SO_4^{2-} ; par suite, le liquide contient de l'ion hydrogène qui se manifeste par ses réactions. Pour la même raison, la solution contient les ions du sulfate neutre 2K^+ et SO_4^{2-} , et, comme ce sulfate est peu soluble, dans certaines conditions il peut se précipiter. Cela arrive par exemple quand on prépare une solution de sulfate acide presque saturée à sa température d'ébullition, et qu'ensuite on fait refroidir le liquide. La même réaction se produit quand on expose le bisulfate à l'air humide sur un support poreux, par exemple sur une brique. Une solution riche en acide sulfurique pénètre dans la brique, et à la surface de cette brique il reste un dépôt de sulfate neutre de potassium.

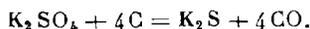
Persulfate de potassium, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. — Nous avons indiqué plus haut (p. 350, t. I) que ce sel prend naissance dans l'électrolyse du sulfate

acide de potassium. C'est un sel assez peu soluble dans l'eau; il exerce les mêmes actions oxydantes que l'acide persulfurique; aussi est-il d'un certain usage en photographie et dans quelques branches de l'industrie. On peut le conserver à l'état pur, mais il semble que certaines substances en accélèrent la décomposition par une action catalytique : car les échantillons impurs de persulfate de potassium deviennent rapidement humides et déliquescents au contact de l'air; ils perdent alors de l'oxygène et donnent du sulfate acide :



Sulfite de potassium. — L'acide sulfureux peut former avec l'ion potassium différents sels; le seul qui soit important est le pyrosulfite $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$. On l'obtient en saturant d'anhydride sulfureux une solution chaude et concentrée de carbonate de potassium; par refroidissement le pyrosulfite se précipite en grands cristaux transparents et anhydres. Il est employé en photographie et présente cet avantage qu'à l'état solide il ne s'oxyde que très lentement au contact de l'air : les autres sulfites sont beaucoup moins stables à ce point de vue. Il se dissout dans l'eau en donnant du sulfite acide, c'est-à-dire que la solution qui se forme contient les ions HSO_3' et K' .

Sulfure de potassium. — Lorsque l'on sature d'hydrogène sulfuré une solution de potasse, cette solution en absorbe la quantité nécessaire pour qu'il se forme du sulfhydrate de potassium, sel acide de l'acide sulfhydrique. On obtient par évaporation le sulfhydrate cristallisé avec $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ d'eau de cristallisation; c'est un sel très déliquescent. En ajoutant alors autant de potasse qu'on en avait mis d'abord, puis en évaporant, on obtient le sulfure de potassium K_2S , sel également très soluble, cristallisé avec $5 \text{H}_2\text{O}$. Pour préparer le sulfure de potassium anhydre, on réduit le sulfate de potassium par du carbone pur :



Mais il est très difficile d'obtenir un produit pur, car le sulfate de potassium en fusion attaque tous les récipients et contient comme impuretés leurs parties constitutives.

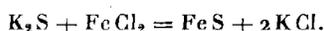
La solution aqueuse du sulfure de potassium a une réaction fortement basique; les ions K' et S'' ne sont pas ceux qu'elle renferme surtout : sous l'action de l'eau de dissolution il se forme les ions HS' et OH' , de telle sorte que la solution est très riche en ion hydroxyle. Comme toujours en pareil cas, il s'établit en réalité un équilibre chimique auquel prennent part tous les ions possibles dans le système,

même l'ion S'' ; mais les anions autres que HS' et OH' sont en quantité très faible.

En présence de l'air les solutions de sulfure de potassium s'oxydent rapidement et donnent des sels de potassium des acides oxygénés du soufre. En particulier, l'ion HS' , par fixation d'oxygène, donne l'ion de l'acide thiosulfurique (p. 352, t. I) :



On emploie le sulfure de potassium en chimie analytique pour obtenir les sulfures peu solubles qui sont décomposés par les acides. Par exemple



Il est sans inconvénient que la solution contienne peu d'ions S'' , car quand ces ions ont été employés à former le précipité, il s'en reforme à nouveau aux dépens des ions HS' et OH' . Cependant on emploie de préférence à cet usage le sulfure d'ammonium, dont l'action est équivalente, car il est beaucoup plus facile, dans les analyses, de se débarrasser du sulfure d'ammonium ou des produits de sa transformation que du sulfure de potassium.

Lorsqu'on chauffe avec du soufre une solution de sulfure de potassium, de grandes quantités de soufre sont dissoutes, et, suivant la quantité dissoute, il se forme des sels de potassium soit de l'ion S_4'' , soit de l'ion S_5'' . Ils ont pour propriété caractéristique de donner des solutions jaune rougeâtre. En versant ces liquides dans de l'acide chlorhydrique, on obtient les acides H_2S_4 et H_2S_5 à l'état de liquides huileux, qui se décomposent aisément en soufre et hydrogène sulfuré et qu'on ne connaît pas à l'état pur. Inversement, en ajoutant l'acide à la solution de sulfures, on obtient immédiatement du soufre et de l'hydrogène sulfuré. Le soufre obtenu est en très fine poussière, il forme ce qu'on appelle du lait de soufre (p. 304, t. I).

La différence singulière entre ces deux réactions s'explique de la manière suivante : Les acides obtenus, de composition variant entre H_2S_2 et H_2S_5 , sont en contact prolongé dans le premier cas avec un liquide acide, dans l'autre cas avec un liquide qui contient du sulfure de potassium; or cette substance exerce une action catalytique sur les polysulfures d'hydrogène et accélère leur décomposition en soufre et hydrogène sulfuré.

Le nitrate de potassium KNO_3 , qu'on appelle encore *salpêtre*, est avec le sel marin un des sels les plus anciennement connus. En effet, les matières qui servent à sa formation (p. 379, t. I), les produits

animaux azotés (engrais) et les sels de potasse (cendres), se trouvent déjà accumulés auprès des habitations humaines aux époques de civilisation très peu avancée, et le sel qui en dérive s'offre de bonne heure à l'observation des hommes. L'ion nitrique prend naissance aux dépens de l'ammoniaque grâce au concours de certaines bactéries (bactéries nitrogènes), par l'intermédiaire desquelles l'ammoniaque fixe l'oxygène de l'air. S'il n'existe pas sur les lieux de composés du potassium, il se forme des nitrates autres que le nitrate de potassium, en particulier du nitrate de calcium grâce aux composés calciques qui ne font défaut presque nulle part.

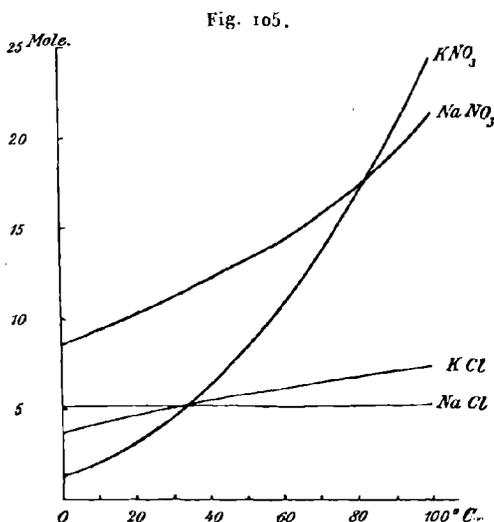
On retire le salpêtre de ces matériaux de formation accidentelle ou artificielle en les épuisant avec de l'eau, opération pour laquelle on applique encore une fois le principe du contre-courant (p. 28, t. II). On le sépare par cristallisation des autres matières qui ont été dissoutes en même temps : cette opération est rendue facile par le fait que la solubilité du salpêtre varie beaucoup avec la température. D'ailleurs les quantités de salpêtre qu'on obtient par ce procédé sont comparativement insignifiantes.

A l'état pur, le nitrate de potassium est un sel incolore, qui cristallise en cristaux rhombiques anhydres. Souvent les cristaux retiennent par une action mécanique les restes de la *lessive mère*, c'est-à-dire de la solution aux dépens de laquelle ils se sont formés : un cristal en se développant forme des cavités qui ensuite se ferment ; le liquide enfermé ne peut s'échapper une fois que le tout s'est solidifié. Ces inclusions liquides contiennent avec la lessive mère toutes les impuretés de cette solution ; il en résulte que le sel ainsi constitué est un produit moins pur que la matière des cristaux eux-mêmes. Aussi convient-il d'éviter autant que possible la formation de ces inclusions liquides. Dans ce but on prend pour règle de faire cristalliser le sel, pour le purifier, non pas en gros mais en petits cristaux. On y parvient en faisant refroidir rapidement le liquide à cristalliser et en l'agitant d'une façon continue : les cristaux qui se forment sont ainsi séparés les uns des autres, et les fragments formés servent de germes pour la formation de nouveaux cristaux.

Actuellement on prépare le salpêtre surtout au moyen du nitrate de sodium, qu'on appelle encore salpêtre du Chili : on mélange les solutions de ce sel à des solutions de chlorure de potassium. La solution résultant du mélange contient les ions K^+ , Na^+ , Cl^- et NO_3^- ; le sel qui se déposera le premier est celui dont le produit de solubilité sera dépassé d'abord.

En comparant les courbes de solubilité des quatre sels, les solu-

bilités étant comptées en molécules-grammes (*fig.* 105), on voit qu'à température assez haute c'est le chlorure de sodium dont la solubilité moléculaire est la plus faible; si donc on fait bouillir la solution, le chlorure de sodium se déposera. Par suite, la concentration des ions Na et Cl' dans la solution diminue; quand elle est devenue si petite que le produit des concentrations est voisin du produit de solubilité, on fait refroidir la solution. A basse température le nitrate de potassium est de beaucoup le moins soluble des quatre sels, et l'on obtient de ses cristaux en grande quantité. Une grande partie



des ions K⁺ et NO₃⁻ ayant ainsi disparu de la solution, on porte de nouveau le liquide à l'ébullition pour précipiter par évaporation ce qui reste de chlorure de sodium, et l'on arrive de cette façon à rendre complète la transformation des deux sels.

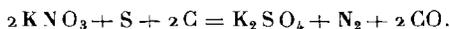
Le même procédé de séparation est applicable quand il s'agit de purifier le salpêtre brut obtenu par l'action des bactéries, car c'est aussi le chlorure de sodium qui constitue d'ordinaire la principale impureté de ce produit.

Comme le salpêtre contient une grande quantité d'oxygène, qu'il abandonne facilement, on l'emploie à la préparation des mélanges propres à brûler sans le concours de l'oxygène de l'air. Ces mélanges servent pour les feux d'artifice; ils servent également comme explosifs et dans les armes à feu. Autrefois le salpêtre était presque la seule matière qu'on pût employer à ces usages; actuellement on connaît un très grand nombre d'autres substances propres à servir aux mêmes fins. Aussi l'importance actuelle du nitrate de potassium a-t-elle beaucoup diminué, d'autant plus que d'autre part, en ce qui concerne la préparation de l'acide azotique et de ses dérivés, le salpêtre a été supplanté par le nitrate de sodium qui est meilleur marché.

Le mélange explosif le plus important a été pendant longtemps la *poudre*, mélange de salpêtre, de soufre et de charbon. Quand on

enflamme ce mélange il brûle instantanément par suite de la combinaison du soufre et du carbone avec l'oxygène du salpêtre; il se forme ainsi de l'oxyde de carbone et de l'azote à l'état gazeux, et l'effet explosif ou de projection résulte de l'augmentation de volume ou de pression ainsi produite. Le phénomène qui se passe ici est une transformation d'énergie chimique en énergie mécanique, et l'importance de la poudre et de toutes les substances analogues tient à ce que des quantités relativement faibles de ces matières peuvent fournir en un temps très court des quantités considérables d'énergie chimique transformable.

On mélange les trois parties constitutives de la poudre suivant des proportions telles que la réaction réponde, en gros, à l'équation



D'après les poids de combinaison des matières en question, les poids employés seraient dans le rapport suivant :

$$202 : 32 : 24 \quad \text{ou} \quad 1 : 0,159 : 0,119.$$

La proportion qu'on adopte en fait est variable; en moyenne elle a pour valeur

$$1 : 0,16 : 0,16$$

D'ailleurs on n'emploie pas du carbone pur, mais un produit qu'on obtient en carbonisant très faiblement du bois très léger, et qui contient encore de grandes quantités d'hydrogène et de la cendre. Par suite, le phénomène chimique s'écarte plus ou moins de celui que représente l'équation; en particulier il se forme, outre le sulfate de potassium, des composés moins riches en oxygène et même du sulfure de potassium.

Les trois molécules-grammes de gaz qui prennent naissance d'après l'équation simple que nous avons donnée occupent à 0°, sous la pression atmosphérique, un volume de 3×22400 , soit 67200 cm^3 ; les 258^g correspondants du mélange solide occupent à peine 100 cm^3 , soit environ $\frac{1}{700}$ de ce volume. D'après ce calcul, la combustion de la poudre dans un espace clos doit y produire une pression très considérable; la pression augmente encore grâce à la chaleur dégagée par la réaction, qui élève la température très notablement au-dessus de celle du rouge. D'après la chaleur de formation des substances dont il s'agit, on calcule que la chaleur dégagée par la réaction est égale à 686^{kJ}; si cette quantité d'énergie était totalement transformable en énergie cinétique, il suffirait de 1^g de poudre pour lancer un projectile de 1^{kg}

avec une vitesse de $16 \times 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, soit $1^{\text{km}},6$ par seconde. En fait, une partie seulement d'énergie se trouve utilisée, car les gaz qui sortent du canon de l'arme à feu sont encore à une température assez élevée; de plus on ne sait pas encore quelle partie de l'énergie totale se trouve à l'état libre, en d'autres termes peut se transformer en d'autres formes de l'énergie (p. 247, t. I).

Le salpêtre fond à 339° ; à température plus haute, il perd de l'oxygène et se transforme en nitrite de potassium (*voir* ce composé). La réaction présente un intérêt historique, car c'est par ce procédé que Scheele, qui a découvert l'oxygène, l'a obtenu d'abord à l'état pur.

Pour mettre en évidence ce dégagement d'oxygène, on fait fondre, au-dessus d'un brûleur qui chauffe fortement, du salpêtre dans un récipient de verre à parois minces, et l'on chauffe le liquide jusqu'à ce que le dégagement de gaz devienne visible. Si l'on jette alors dans la masse fondue de petits morceaux de soufre, ils brûlent avec un éclat extraordinaire, en donnant du sulfate de potassium; et des composés de l'azote, moins oxygénés que le nitrate, se dégagent sous forme de vapeurs brunes.

Le nitrite de potassium KNO_2 a été pendant longtemps le sel le plus employé de l'acide azoteux; il servait à tous les usages auxquels se prête l'acide azoteux lui-même, en particulier à la préparation d'un grand nombre de matières colorantes organiques. Dans ces derniers temps, il a été supplanté par l'azotite de sodium, qui coûte moins cher. Le nitrite de potassium est un sel jaunâtre, très soluble dans l'eau; on l'obtient en chauffant du nitrate de potassium avec des matières réductrices, en général du plomb (p. 394, t. I). Comme il cristallise mal, on le met ordinairement dans le commerce sous forme de bâtons coulés. Sa solution présente une réaction basique, car l'acide azoteux est un acide faible et ses sels dissous dans l'eau sont un peu hydrolysés.

Silicate de potassium. — La potasse ou le carbonate de potassium, fondus avec de l'anhydride silicique, suivant des proportions quelconques, forment des masses vitreuses qui, si elles ne contiennent pas trop de silice, se dissolvent en grande partie par ébullition prolongée dans l'eau. Les solutions ainsi obtenues sont des liquides sirupeux. Il est impossible d'y établir la présence d'aucun composé de formule fixe. Étant donnée la réaction basique de ces solutions, on peut admettre qu'une partie du silicate de potassium qu'elles contiennent est à l'état de dissociation hydrolytique. En dialysant le liquide, on

constate qu'une partie de l'acide silicique s'y trouve à l'état colloïdal; l'étude de la conductibilité électrique d'une solution donnée montre que, si on la conserve un certain temps, elle subit des modifications telles qu'il se forme de plus en plus d'ion hydroxyle ⁽¹⁾ et d'acide silicique colloïdal; en effet, la conductibilité électrique augmente quand on conserve la solution en écartant avec soin toute action extérieure.

La solution concentrée de silicate de potassium se vend dans le commerce sous le nom de *verre soluble*, parce qu'elle se dessèche à l'air en formant une masse vitreuse. Elle fait subir aux étoffes qui en sont imprégnées ou enduites, une sorte de pétrification, et elle est, pour cette raison, assez souvent employée dans diverses industries.

Fluosilicate de potassium. — L'acide hydrofluosilicique donne avec l'ion potassium, comme nous l'avons déjà indiqué, des précipités du sel très peu soluble K_2SiF_6 . Il faut réaliser la réaction en solution acide, car les liquides basiques décomposent l'acide hydrofluosilicique (p. 519, t. I).

Le précipité de ce sel a un aspect spécial : il est presque invisible dans le liquide et, si l'on en considère une certaine quantité placée dans un récipient transparent, on aperçoit une masse diaphane, faiblement teintée et présentant des jeux de lumière qui font penser à l'opale. Ces phénomènes lumineux tiennent à ce que l'indice de réfraction de ce sel est très voisin de celui de l'eau. Lorsqu'on introduit dans un liquide des poussières d'un solide dont l'indice de réfraction est presque le même que celui du liquide, il se produit des couleurs d'interférence par suite des extinctions mutuelles des différentes couleurs, et la lumière qui subsiste est diversement teintée suivant la nature des rayons soustraits. Les corpuscules solides étant de grandeurs diverses éteignent des radiations diverses, et de là proviennent les irisations.

Le sel de potassium KBF_4 de l'acide fluoborique (p. 525, t. I) est très analogue au fluosilicate.

Cyanure de potassium. — En chauffant du potassium avec des matières qui contiennent à la fois du carbone et de l'azote, on obtient

(1) Il résulte des recherches faites au sujet de l'ion hydroxyle, qu'il produit dans les solutions une conductibilité au moins deux fois plus grande que n'importe quel autre anion en quantité équivalente. Comme, dans le cas présent, il ne peut se former aucune autre espèce d'ion ayant une grande conductibilité, on doit, pour les raisons indiquées dans le texte, conclure de l'accroissement de la conductibilité à l'augmentation de la quantité d'ion hydroxyle.

le cyanure de potassium KCN, qui est le sel le plus important de l'acide cyanhydrique (p. 503, t. I). Autrefois, on le préparait surtout en chauffant du carbonate de potassium avec du charbon mélangé d'azote obtenu par carbonisation de cornes, de cuirs ou d'autres matières animales. Comme le carbonate de potassium en réagissant avec le charbon donne du potassium métallique, ce procédé se ramène à celui que nous avons indiqué d'abord. On obtenait ainsi du cyanure de potassium très impur, et comme ce sel, ne cristallisant pas facilement, est difficile à purifier, on chauffait la solution aqueuse avec des composés du fer, de manière à transformer le cyanure qu'elle contenait en un sel de formule plus complexe, le ferrocyanure de potassium (*voir* le Chapitre du fer), qu'il est facile de purifier par cristallisation; puis, au moyen du ferrocyanure, on préparait le cyanure de potassium pur.

De nos jours, comme on a besoin de grandes quantités de cyanure de potassium pour l'extraction de l'or, on a cherché d'autres méthodes de préparation. Les composés du cyanogène prennent naissance, en général, quand du carbone et de l'azote libre se trouvent en présence à de très hautes températures (p. 503, t. I); dans les hauts-fourneaux pour le fer, par exemple, il se forme des quantités considérables de cyanure de potassium. On peut préparer ce sel industriellement en faisant arriver à haute température de l'ammoniaque sur un mélange de carbonate de potassium et de charbon. En outre, on peut préparer du cyanure de baryum aux dépens du carbonate de baryum, du charbon et de l'azote libre à la température du four électrique; on transforme ensuite ce produit en cyanure de potassium par l'action du carbonate ou du sulfate de potassium.

Le cyanure de potassium est un sel blanc, très soluble dans l'eau; la solution a une réaction alcaline et sent l'acide prussique. Cela tient à ce que l'acide prussique est un acide extrêmement faible, et que ses sels en solution aqueuse sont partiellement hydrolysés; d'ailleurs, l'action de l'acide carbonique de l'air tend déjà à décomposer le cyanure.

Le cyanure de potassium est un poison violent; mais il a de nombreuses applications industrielles. Il sert à dissoudre les sels d'argent en photographie et à préparer les revêtements métalliques, spécialement ceux d'or et d'argent, en galvanoplastie; enfin, on en emploie de grandes quantités, notamment dans l'Afrique du Sud, pour extraire l'or dispersé en fins fragments dans les gisements aurifères. Toutes ces applications sont fondées sur ce que le cyanure de potassium donne des composés déterminés en réagissant avec ces

divers métaux lourds; aussi ne pourrions-nous les exposer en détail que lorsque nous étudierons ces métaux.

En chimie analytique et dans la préparation des produits chimiques, le cyanure de potassium est employé comme réducteur énergétique; à sa température de fusion, il permet de retirer un grand nombre de métaux de leurs oxydes ou de leurs sulfures; il se transforme alors en cyanate ou en sulfocyanure de potassium.

Sur le *cyanate de potassium* nous avons dit l'essentiel dans un Chapitre précédent (p. 506, t. I). C'est un sel blanc, très soluble dans l'eau; quand on l'acidule il se dégage de l'anhydride carbonique, et dans la solution il se forme un sel d'ammonium. Cette réaction, qui est fondée sur la transformation de l'acide cyanhydrique, a été expliquée au même endroit.

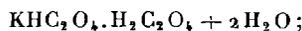
Le *sulfocyanure de potassium* KSCN est le sel qu'on emploie le plus quand il s'agit d'utiliser les propriétés de l'ion SCN'. C'est un sel incolore, qui se dissout aisément dans l'eau avec abaissement très considérable de la température. On le prépare facilement en chauffant du cyanure de potassium avec du soufre.

Oxalate de potassium. — L'acide oxalique forme avec le potassium les deux sels que l'on peut prévoir en raison de sa nature dibasique, et en outre encore un autre sel, qui peut être considéré comme une combinaison de l'acide oxalique avec l'oxalate acide de potassium. Les oxalates de potassium sont les plus connus des sels de l'acide oxalique, car ils existent dans la sève de diverses plantes; on a su anciennement les préparer au moyen de ces plantes, et c'est eux qui ont conduit à la connaissance de l'acide oxalique.

L'oxalate neutre de potassium $K_2C_2O_4 + H_2O$ est un sel blanc, qui se dissout bien dans l'eau, et qu'on emploie en photographie.

L'oxalate acide de potassium $KHC_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ porte le nom de *sel d'oseille*, parce qu'on l'a d'abord obtenu au moyen de la sève de cette plante par évaporation et cristallisation. Il est moins soluble que le sel neutre; il sert à enlever les taches d'encre et les taches contenant du fer, parce qu'il transforme les sels de fer en composés solubles complexes.

On appelle *quadroxalate de potassium* le sel



on l'obtient aisément en ajoutant à l'un des deux sels précédents, en solution chaude et concentrée, l'excès d'acide oxalique nécessaire (ou une quantité un peu supérieure). Il cristallise bientôt, car il est

assez peu soluble. On emploie ce sel en analyse quantitative à la place de l'acide oxalique libre, car il est moins efflorescent, et, par suite, on réussit mieux à en peser avec certitude des quantités déterminées.

Si, ayant pesé deux quantités égales d'oxalate acide de potassium, on transforme par la chaleur l'une d'elles en carbonate de potassium, et que, ensuite, on la dissolve avec l'autre échantillon, on obtient (après avoir expulsé par ébullition l'acide carbonique), un liquide dont la réaction est exactement neutre, ce qui prouve que l'oxalate acide contient juste la moitié de la quantité de potassium nécessaire à la préparation de l'oxalate neutre. Ce phénomène simple a servi à Wollaston dès 1808, pour démontrer la loi des proportions multiples (p. 167, t. I).

Autres composés du potassium. — Le potassium ayant une tendance très forte à passer à l'état d'ion ne peut former des combinaisons non salines qu'en l'absence de toute eau, et toutes ces combinaisons ont la propriété de se décomposer au contact de l'eau en formant de l'ion potassium et des ions corrélatifs. Il faut signaler les composés suivants :

Le *peroxyde de potassium* prend naissance quand on brûle du potassium dans de l'oxygène sec. Sa composition oscille entre les deux valeurs que représentent les formules K_2O_3 et K_2O_4 . Il se dissout dans l'eau avec dégagement d'oxygène et formation de peroxyde d'hydrogène.

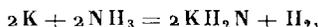
L'*hydrure de potassium* K_2H ou K_4H_2 prend naissance quand on fait arriver de l'hydrogène sur du potassium aux environs de 300° . Il forme des masses d'éclat métallique; quand la température s'élève davantage il perd son hydrogène. La pression de l'hydrogène augmente à mesure que la température s'élève, mais elle n'est pas indépendante du degré de décomposition, comme cela arrive par exemple dans le cas d'un sel qui contient de l'eau de cristallisation : elle devient, au contraire, plus petite si la décomposition fait des progrès. Cela tient à ce que, à ces températures, la matière est liquide et constitue un mélange de potassium et d'hydrure, mélange de composition variable. Il en est ici de même que, par exemple, pour la pression de vapeur de l'acide sulfurique hydraté. Cette pression varie avec le rapport qui existe dans le liquide entre l'eau et l'acide sulfurique, et elle diminue si, à une température donnée, on fait passer à l'état de vapeur une portion d'eau de plus en plus considérable. De même ici, la pression de l'hydrogène qui se dégage du mélange

liquide diminue à mesure que ce mélange devient moins riche en hydrogène.

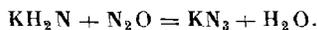
On peut prévoir ce résultat en appliquant au cas actuel la loi des phases. Nous avons deux parties constitutives et deux phases, savoir le mélange liquide et le gaz hydrogène. Par suite, il subsiste deux libertés, c'est-à-dire qu'à une température donnée il peut exister des pressions diverses, dont la valeur dépend de la composition du liquide.

L'hydrure de potassium, en réagissant avec l'eau, forme de l'hydrate de potassium et de l'hydrogène. Il s'enflamme très facilement à l'air.

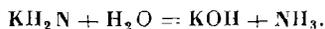
En faisant réagir du potassium métallique avec du gaz ammoniac, on obtient, suivant l'équation



une masse d'un gris verdâtre qui est de l'*amidure de potassium*. On peut considérer ce composé comme de l'ammoniaque dans lequel un poids de combinaison d'hydrogène est remplacé par du potassium. Ce composé a beaucoup de réactions chimiques et sert à la préparation d'autres combinaisons azotées, surtout en chimie organique. Sous l'action du protoxyde d'azote, il donne le sel de potassium de l'acide azothydrique (p. 417, t. I) :



L'action de l'eau décompose l'amidure de potassium en hydrate de potassium et ammoniaque :



CHAPITRE XXI.

SODIUM.

Généralités. — Les propriétés chimiques du sodium sont extrêmement analogues à celles du potassium, à tel point que, dans la plupart des cas, l'action chimique d'un de ces métaux peut remplacer celle de l'autre. Il en est ainsi en particulier pour les réactions où la formation des ions entre en jeu. En effet, l'ion sodium, lui aussi, est beaucoup plus stable que le sodium métallique, et, par suite, les réactions du sodium, comme celles du potassium, ont pour caractère essentiel que l'ion s'y forme aux dépens du métal avec une facilité particulière, tandis que le métal ne prend que très difficilement naissance aux dépens de l'ion. Comme, d'autre part, l'état des sels, même *solides*, est plus voisin de l'état d'ions que de l'état métallique, il sera facile, pour le sodium comme pour le potassium, de transformer un de ses sels en un autre, mais il sera difficile de passer d'un sel au métal ou à une combinaison voisine du métal.

Le sodium métallique ne se trouve pas dans la nature, car il aurait partout l'occasion d'exercer sa tendance à passer à l'état d'ion. L'ion sodium, au contraire, est extraordinairement répandu; avec l'ion chlore, auquel il est associé dans l'eau de mer, il peut être considéré comme l'ion le plus abondant dans la partie de la surface terrestre qui est accessible à nos recherches.

Anciennement, on ne distinguait pas l'un de l'autre, dans leurs composés, les éléments potassium et sodium. Lorsqu'on eut appris à les distinguer (p. 2, t. II), on donna à la potasse le nom d'*alcali végétal*, et à la soude le nom d'*alcali minéral*, parce qu'on préparait la potasse surtout au moyen des cendres végétales, et la soude surtout au moyen du sel marin. Plus tard, Klaproth découvrit que les deux éléments existent l'un et l'autre dans le règne minéral. Dans le règne végétal, il subsiste entre les deux une différence essentielle : la présence de composés du potassium en quantités notables est nécessaire aux

plantes pour qu'elles se développent normalement. A vrai dire, les composés du sodium ne font jamais défaut dans les plantes, mais ce sont des constituants relativement accidentels qui passent du sol, où il en existe toujours, dans les végétaux où ils ne semblent pas remplir de fonction spéciale.

Il est possible, bien qu'on n'en ait pas de démonstration certaine, que le développement normal des végétaux ne puisse avoir lieu en l'absence *complète* de composés du sodium; mais, en tout cas, les quantités de sodium dont une plante peut avoir besoin sont incomparablement plus petites que les quantités de potassium qui lui sont indispensables.

On peut s'expliquer cette différence par le fait suivant : le sol favorable à la croissance des plantes a la propriété remarquable de faire quitter l'état dissous aux composés du potassium, et de les retenir de telle manière que l'on n'en peut enlever que de très faibles quantités. Pour les composés du sodium, il n'en est pas de même : ils ne sont pas retenus par le sol et filtrent au travers sans changer de concentration. Par suite, tandis que la teneur du sol en composés du potassium est considérable et à peu près indépendante des circonstances accidentelles, sa richesse en composés du sodium est variable et dépend de conditions contingentes.

Par le principe de la survivance du plus apte, on s'explique que le potassium, toujours présent dans le sol, satisfasse aux besoins chimiques qui rendent nécessaire aux végétaux un métal alcalin ou l'ion de ce métal : comme les composés du sodium font fréquemment défaut, les organismes à la vie desquels ils sont nécessaires disparaissent inévitablement.

La même raison explique l'accumulation du sodium dans l'eau de mer. Lorsque, par suite de la décomposition des minéraux primitifs par l'eau et l'acide carbonique (p. 543, t. I), les métaux alcalins se dissolvent à l'état d'ions, ils sont entraînés d'abord dans le mouvement général des eaux vers l'océan. Mais une grande partie du potassium se trouve retenue en route parce que le sol terrestre s'en empare; au contraire, l'ion sodium arrive sans obstacle jusqu'à la mer, et ne se dépose à l'état solide que dans les cas peu fréquents où l'eau de mer se concentre par évaporation au point de former des sels solides.

Des cas de ce genre se sont présentés en particulier dans les périodes géologiques antérieures : ils ont amené la production des dépôts de chlorure de sodium à l'état de sel gemme : les deux ions les plus abondants dans l'eau de mer se sont recombinaés et déposés à l'état de sel solide.

Sodium métallique. — Nous avons eu, à plusieurs reprises, l'occasion de nous occuper du sodium métallique; nous savons que c'est un métal blanc comme l'argent, mou, assez fusible, qui réagit vivement avec l'eau, et qui entre aussi facilement en combinaison avec un grand nombre d'autres substances. D'une manière générale, ses réactions sont tout à fait analogues à celles du potassium et ne s'en distinguent que par une vivacité un peu moins grande.

Ainsi le sodium ne s'allume pas quand on le jette dans l'eau, mais il arrive à s'enflammer si l'on évite ses déplacements sur l'eau et le refroidissement qui en résulterait. On y parvient en plaçant le métal sur du papier humide ou dans une gelée aqueuse faite avec de la colle ou de l'amidon. Alors l'hydrogène qui se dégage brûle et une partie du métal brûle également en donnant une flamme jaune clair.

Dans une pièce où a eu lieu une combustion de ce genre, pendant assez longtemps toutes les flammes ont une couleur nettement jaune. En effet, les poussières de composés du sodium, même en quantités très faibles, suffisent à donner aux flammes une couleur jaune (p. 100, t. I).

Le sodium fond à $97^{\circ},5$ et bout aux environs de 740° . Il est difficile de déterminer avec précision sa densité de vapeur; cependant, les recherches faites à ce sujet donnent des résultats d'après lesquels le poids molaire de la vapeur de sodium est égal à 23, et, par conséquent, égal au poids de combinaison de ce métal. Cette égalité est un caractère commun à tous les métaux que l'on connaît à l'état de vapeurs; nous indiquerons dans la suite des faits encore plus nets qui confirment cette règle.

Conformément à une loi générale, le point de fusion du sodium s'abaisse quand il est mélangé à d'autres métaux. Le phénomène est particulièrement net quand on ajoute du potassium : on obtient ainsi facilement des alliages qui sont liquides à la température ordinaire.

Ce phénomène ne doit pas être considéré comme la conséquence d'une combinaison chimique des deux métaux : il s'explique, au contraire, par la loi tout à fait générale d'après laquelle le point de fusion d'une matière quelconque s'abaisse lorsqu'on lui ajoute des matières qu'elle dissout quand elle est à l'état liquide. Lorsque le point de fusion de la substance pure ne dépasse pas de beaucoup la température ordinaire, il peut, en s'abaissant, lui devenir inférieur, et ainsi se produit le phénomène en question.

Le sodium métallique a été préparé pour la première fois par H. Davy, en même temps que le potassium (p. 3, t. II), au moyen de la pile de Volta. Bientôt après, on découvrit la méthode de prépara-

tion analogue à celle que nous avons signalée pour le potassium, et qui consiste à distiller du carbonate de sodium avec du carbone. C'est au moyen de cette méthode qu'on préparait le sodium en grand depuis 1860 environ ; le métal obtenu était utilisé à la préparation de l'aluminium. Dans ces derniers temps, on est revenu au procédé électrolytique et l'on prépare le sodium en décomposant l'hydrate de sodium par le courant électrique. Le prix relativement faible auquel revient de nos jours l'énergie électrique, et le rendement avantageux de cette méthode, la rendent beaucoup plus économique que le procédé antérieur de préparation. Fait très remarquable, la méthode actuelle est identique avec celle qui avait servi à préparer le sodium pour la première fois : alors aussi le point de départ de la réaction avait été l'hydrate de sodium.

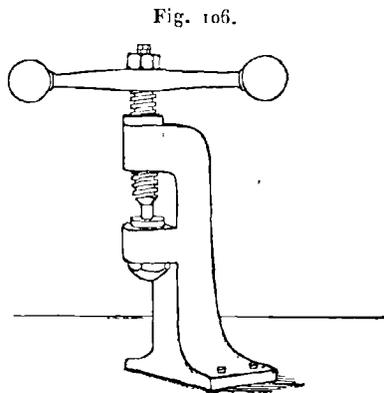
On procède à l'électrolyse dans des pots de fer divisés par un diaphragme perméable ; à l'anode il se dégage de l'oxygène ; à la cathode il se forme du sodium et de l'hydrogène. Le métal mis en liberté étant plus léger que l'hydrate liquide, flotte à sa surface ; de temps à autre on retire le métal obtenu.

Un autre moyen pour obtenir du sodium consiste à électrolyser le chlorure de sodium fondu. Mais le chlorure de sodium a un point de fusion élevé, ce qui crée des difficultés considérables. On peut abaisser le point de fusion en mélangeant au chlorure de sodium du chlorure de potassium ; mais on obtient alors du sodium mélangé d'un peu de potassium, et non du sodium pur. Aussi a-t-on essayé, et avec succès, d'employer à l'électrolyse le nitrate de sodium, qui fond à température plus basse.

Le sodium à l'état métallique a des applications variées dans l'industrie et dans les laboratoires. Il a perdu le rôle important qu'il jouait autrefois dans la préparation d'autres métaux difficiles à réduire ; aujourd'hui, on obtient le même résultat, en général plus facilement, au moyen du magnésium ou de l'aluminium, ou par des procédés électrolytiques. Mais, en chimie organique, on emploie le sodium dans un grand nombre de cas, comme réducteur énergique et pour obtenir, dans certaines réactions, des produits intermédiaires prêts à des transformations ultérieures.

En vue de ces usages, il convient que le sodium présente une grande surface. Comme le sodium est trop mou pour qu'on puisse le réduire en fragments en le concassant ou en le limant, on le fait passer, au moyen d'une presse à vis (*fig.* 106), par d'étroites ouvertures, et on l'obtient ainsi à l'état de fils ou de rubans suivant la forme qu'on donne à ces ouvertures. Comme le sodium, dans cet

état, s'oxyderait très vite au contact de l'air, on le fait arriver aussitôt après la préparation dans le liquide sur lequel il doit agir, ou bien on le recueille dans un liquide qui ne contient pas d'oxygène. Le pétrole, qui sert d'ordinaire à cet usage, a l'inconvénient d'être difficile à enlever; aussi est-il préférable d'employer, dans les applications chimiques du sodium, un carbure d'hydrogène volatil, provenant des parties du pétrole dont le point d'ébullition est le plus bas (benzine, éther de pétrole).



Ion sodium. — Ce que nous avons dit, dans le chapitre du potassium, sur les caractères généraux de l'ion potassium s'applique presque textuellement à l'ion sodium. Lui aussi est un ion monovalent, incolore; les sels qu'il forme sont presque tous solubles. A cet égard, il l'emporte même sur l'ion potassium, car c'est à peine si l'on connaît un seul sel peu soluble du sodium qui puisse servir à reconnaître sûrement et commodément l'ion sodium. On ne connaît pas non plus de combinaison du sodium qui existe en solution aqueuse et dont la coloration permette de reconnaître la présence de l'ion sodium. Cela tient à ce que, dans toutes les solutions aqueuses qui contiennent du sodium, le sodium se trouve à l'état d'ion : en d'autres termes, nul composé du sodium ne se dissout sans que la plus grande partie de son sodium passe à l'état d'ion.

Par suite, la *recherche du sodium en chimie analytique* serait très malaisée si cet élément ne possédait d'autre part une propriété grâce à laquelle il devient très facile à reconnaître. Nous voulons parler de la coloration jaune que prennent les flammes par suite de la présence de composés du sodium (p. 100, t. I). On n'a pas encore établi d'une façon certaine à quel état ou à quel composé du sodium doit être attribuée cette lumière jaune, mais il est très vraisemblable qu'elle provient des vapeurs incandescentes du sodium à l'état d'élément. Au point de vue de la chimie analytique, il suffit de savoir qu'en fait, dans les flammes où il y a de l'oxygène, tous les composés du sodium présentent ce phénomène.

Pour faire la recherche, on place la substance qu'il s'agit d'examiner dans la flamme non éclairante d'un brûleur Bunsen; s'il s'agit

d'une solution, on l'évapore et l'on essaie le résidu. Le transport dans la flamme a lieu au moyen d'un mince fil de platine, recourbé en boucle à son extrémité.

On s'aperçoit bientôt que presque toutes les substances donnent à la flamme bleu pâle d'un bec Bunsen une coloration jaune. Si le fil de platine est resté un certain temps exposé à l'air et s'est ainsi recouvert d'un peu de poussière, à lui seul il donne à la flamme une coloration jaune. Cette coloration disparaît vite, mais il suffit de passer entre ses doigts le fil ainsi purifié par la flamme pour lui rendre pendant quelques instants la même propriété.

Cela tient d'une part à ce que le sodium est très répandu en tout lieu, et d'autre part à ce que la coloration des flammes est une réaction très sensible. En vaporisant un peu de sodium dans un espace où se trouvait un bec Bunsen, et en déterminant la quantité de sodium pour laquelle le bec Bunsen commençait à présenter la coloration jaune, on a établi qu'il suffit de 3×10^{-10} gramme de sodium pour provoquer la réaction.

Le fait que de petites quantités de sodium se trouvent répandues en tout lieu crée donc une difficulté quand on se propose de déceler les quantités notables de sodium que peut contenir une substance donnée. On peut surmonter cette difficulté en tenant compte de la *durée* de la coloration jaune. Les traces accidentelles de sodium qui se trouvent dans les poussières et dans presque toutes les substances ne fournissent qu'une coloration faible et cette coloration est très passagère, en raison de la volatilité des composés du sodium. Au contraire, des quantités appréciables de sodium, même de l'ordre du milligramme, produisent une flamme jaune vivement éclairante et qui persiste assez longtemps sans que son éclat diminue. Avec quelques essais sur des composés du sodium en quantités connues, le chimiste fixe ses idées sur ces différences de réaction.

Bien entendu, le procédé en question ne peut servir à l'analyse quantitative du sodium. Généralement, pour faire cette mesure, on sépare à la fois les deux métaux alcalins, le potassium et le sodium, à l'état de sels homologues (de chlorures par exemple); on pèse les deux chlorures ensemble, puis on détermine la quantité de potassium dans le mélange au moyen des méthodes indiquées page 12, t. II; on a alors, par soustraction, la quantité de sodium.

Phénomènes spectraux. — Lorsqu'on décompose en ses éléments, à l'aide d'un prisme (p. 114, t. I), la lumière jaune de la flamme du sodium, on trouve que cette lumière est *homogène*, car on n'obtient

qu'une image jaune unique de la source lumineuse; cette lumière ne contient donc que des radiations de même période. En décomposant davantage avec des appareils à pouvoir dispersif considérable, on arrive à distinguer deux images, très voisines l'une de l'autre; il existe donc en réalité, dans la flamme du sodium, deux sortes de lumière, mais les périodes sont très peu différentes.

Le spectre solaire contient dans la région du jaune une ligne sombre de constitution identique; on l'aperçoit en examinant à travers un prisme la lumière solaire sortant d'une fente étroite. Dans les mêmes conditions, la lumière qui provient de solides ou de liquides incandescents donne un spectre *continu*, c'est-à-dire une bande lumineuse dans laquelle se succèdent sans interruption les images de la fente, de toutes les teintes, du rouge au violet, en passant par l'orangé, le jaune, le vert et le bleu; au contraire, la lumière provenant du soleil est discontinue: dans la bande lumineuse qui constitue le spectre solaire, certaines couleurs, c'est-à-dire certaines périodes font défaut, et à leur place apparaissent des images non colorées de la fente, sous forme de lignes noires qui traversent le spectre dans une direction parallèle à celle de la fente.

On peut obtenir artificiellement de pareilles lignes sombres: il suffit de faire traverser, à la lumière *continue* d'un corps incandescent, un gaz chaud qui, par lui-même, donne des lignes brillantes; les lignes sombres apparaissent exactement à la place des lignes brillantes. Ainsi on obtient une ligne sombre dans le jaune quand on place la flamme d'une lampe à alcool dont la mèche a été imprégnée d'un sel de sodium devant le fil de charbon incandescent d'une lampe électrique, et qu'on examine à travers un prisme la lumière électrique après son passage dans la flamme.

La production de ces lignes sombres s'explique par la loi énoncée par Kirchhoff en 1860: les matières qui émettent le plus fortement certaines espèces de radiations les absorbent aussi le plus fortement, en transformant l'énergie rayonnante en chaleur ou en travail chimique. En d'autres termes, l'émission et l'absorption sont liées toutes deux de la même manière à la période ou à la longueur d'onde.

D'après cette loi, la formation des lignes sombres, dans les expériences que nous avons décrites, s'explique de la façon suivante: certaines radiations jaunes, provenant de la lumière *intense* du filament de charbon incandescent, sont absorbées par la flamme jaune de la lampe à alcool et transformées en chaleur. Par suite, à cet endroit, le spectre ne reçoit que la quantité de lumière émise par la flamme de la lampe à alcool, et si cette quantité est inférieure à celle qui lui

correspond dans la lumière électrique, la place en question paraît *sombre* en comparaison de la région environnante. Ainsi, pour que l'expérience réussisse, il faut que le spectre continu soit très lumineux et que le gaz absorbant ne brille que modérément.

De ce qui précède on conclut que le soleil est composé d'une masse centrale très éclairante et par conséquent très chaude, et qui donne un spectre continu, ce qui tend à faire croire qu'elle est solide ou liquide; autour de ce noyau se trouve une enveloppe gazeuse de température inférieure, de force éclairante moindre, et dont les lignes claires correspondent aux lignes sombres du spectre solaire. On a ainsi reconnu dans l'atmosphère du soleil plus de la moitié des éléments qui existent sur la terre. Les éléments H, Na, Ca, Mg, Fe y sont particulièrement bien représentés.

Analyse indirecte. — Quand on est certain d'être en présence uniquement des deux éléments K et Na, on peut mesurer à la fois les quantités de l'un et de l'autre en procédant par *analyse indirecte*. Cette méthode repose sur le fait qu'il faut des poids différents d'un composé du sodium et du composé correspondant du potassium pour réagir avec des quantités égales d'une autre matière quelconque, et que, par suite, quand les deux composés correspondants se transforment en même temps, les produits correspondants qui prennent naissance sont en quantités différentes. Quelques exemples éclaireront la question.

Le poids de combinaison de l'hydrate de sodium (soude) est 40,06, celui de la potasse est 56,15. Donc, pour neutraliser complètement 1^g de soude, il faudra $\frac{1}{40,06}$ de litre, soit 24^{cm}³,97 de solution acide normale, et pour neutraliser 1^g de potasse, il faudra $\frac{1}{56,15}$ de litre, soit 17^{cm}³,80 de cette solution (p. 222, t. I). Un mélange des deux hydrates demandera une quantité d'acide intermédiaire. Si 1^g du mélange contient x^g de soude et, par suite, $(1 - x)^g$ de potasse, la quantité d'acide employée sera

$$24,97x + 17,80(1 - x).$$

Inversement on peut, ayant déterminé la quantité d'acide S nécessaire à la neutralisation d'un mélange de ce genre, en déduire la quantité x . En effet, de l'équation

$$24,97x + 17,80(1 - x) = S$$

on tire

$$x = \frac{S - 17,80}{7,17}.$$

Par exemple, si nous avons consommé $21\text{cm}^3,40$ d'acide, nous en déduisons

$$x = 0,502.$$

Dans les autres transformations simultanées des deux métaux on trouve des relations analogues. Supposons, par exemple, qu'on ait un mélange de leurs chlorures, et qu'on les transforme en sulfates en les chauffant au rouge avec de l'acide sulfurique. Le rapport de poids entre 2NaCl et Na_2SO_4 serait égal à $\frac{117,02}{142,18}$, soit $\frac{1}{1,215}$; pour les deux sels de potassium, le rapport est égal à $\frac{149,18}{174,34}$ ou $\frac{1}{1,169}$. Si, en transformant en sulfates un mélange des deux chlorures en proportion inconnue, on obtient pour 1^g de ce mélange un poids S du mélange des sulfates, on peut appliquer l'équation

$$1,215x + 1,169(1 - x) = S,$$

d'où

$$x = \frac{S - 1,169}{0,046}.$$

D'une manière générale, dans les transformations de ce genre, en appelant n le nombre qui se rapporte à la réaction du sel de sodium, k le nombre correspondant au potassium et S le nombre obtenu pour le mélange, on a l'équation

$$x = \frac{S - k}{n - k}.$$

Une telle analyse indirecte est toujours *moins sûre* qu'une analyse directe. D'une part, en effet, il faut faire l'hypothèse que le mélange à étudier contient *uniquement* les deux matières qu'on y suppose présentes, et rien d'autre; d'autre part, le degré de précision de la quantité cherchée x est nécessairement moindre que celui de la quantité mesurée S, tandis que dans l'analyse directe les deux quantités sont proportionnelles l'une à l'autre et ont, par suite, le même degré de précision. En d'autres termes, lorsque, en mesurant une certaine quantité de potassium à l'état de chloroplatinate de potassium, on fait une erreur de $\frac{1}{100}$ sur le poids de ce composé, il y a également erreur de $\frac{1}{100}$ sur la valeur qu'on en déduit pour le poids du potassium; au contraire, si l'on fait une erreur de $\frac{1}{100}$ dans la détermination du nombre S, l'erreur finale est plus considérable. Dans notre premier exemple elle s'élève à $\frac{1}{100}$, et dans notre second exemple elle s'élève à plus de $\frac{20}{100}$, comme il est facile de s'en rendre compte en exécutant les calculs. Cela tient à ce que, comme le montre l'équa-

tion, la quantité cherchée x est proportionnelle, non pas à la quantité mesurée S , mais à la différence $S - k$. Si k est égal, par exemple, à la moitié de S , une erreur de 1 pour 100 sur S équivaudra à une erreur de 2 pour 100 sur $S - k$, et par suite la valeur de x également sera déterminée avec une erreur de 2 pour 100. D'une manière générale, l'erreur relative dans le résultat final est à l'erreur dans la détermination de S comme la quantité S est à la différence $S - k$; elle est donc d'autant plus grande que la différence $S - k$ est plus petite.

De ce qui précède on peut déduire des règles pratiques pour le choix des méthodes d'analyse indirecte; nous n'exposerons pas ces règles, laissant à la réflexion du lecteur le soin de les établir.

Hydrate de sodium. — Nous avons déjà décrit les propriétés de ce composé important, qui est avec la potasse le type de la base forte.

Par rapport à l'eau, la soude se comporte comme la potasse : elle se dissout, avec un dégagement de chaleur considérable, en donnant une solution très concentrée, de laquelle se précipite par refroidissement un hydrate qui a pour formule $2\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Par ébullition, la solution de soude passe comme la solution de potasse à l'état de composé anhydre fondu; la raison de ce phénomène, contraire à ce qui se passe ordinairement pour les solutions de substances solides, est la même ici que dans le cas de la potasse. La soude est déliquescence à l'air humide, elle absorbe l'eau de l'atmosphère, mais elle revient à l'état solide par fixation d'acide carbonique plus vite que ne le fait la potasse déliquescence, car le carbonate normal de sodium est une matière stable à l'air, qui se dépose à l'état solide.

Les explications de la p. 13, t. II s'appliquent presque textuellement à la préparation de la soude. On l'obtient par électrolyse du chlorure de sodium (sel marin), tandis qu'autrefois on la préparait presque exclusivement en décomposant par la chaux le carbonate de sodium.

S'il s'agit de préparer de l'hydrate pur en petites quantités pour des recherches de laboratoire, on peut partir du sodium *métallique* et le traiter par l'eau. Un des procédés les plus simples consiste à mettre le sodium métallique, de préférence à l'état de fils ou de rubans, dans une coupe de platine ou d'argent, et à placer cette coupe dans un dessiccateur où l'on a mis de l'eau. Le sodium décompose la vapeur d'eau et se transforme en soude, tandis que l'hydrogène se dégage. Il faut munir le dessiccateur d'un tube de dégagement qui permette à l'hydrogène de sortir sans que l'acide carbonique de l'air puisse pénétrer dans l'appareil. On se sert dans ce but d'un tube contenant un mélange de soude et de chaux (chaux sodée).

On peut aussi verser de l'eau sur de l'amalgame de sodium; la décomposition qu'on provoque ainsi est lente et modérée, surtout après qu'il s'est déjà formé une certaine quantité de soude, et l'on obtient une solution diluée de soude très pure. Si l'on veut que la solution ne contienne pas d'acide carbonique, il faut avoir soin de chasser préalablement l'acide carbonique que contient en général l'eau distillée.

Enfin, on obtient une solution de soude très pure en décomposant par de l'hydrate de baryum une solution de sulfate de sodium. Pour chasser de la solution obtenue la faible quantité d'hydrate de baryum qu'elle contient, on ajoute avec précaution la quantité nécessaire de sulfate de sodium.

La décomposition de l'eau par le sodium dégage une quantité de chaleur considérable (183^{kJ}). De l'équation de la réaction on déduit que la chaleur de formation de la soude dissoute est égale à 468^{kJ}. Comme de plus la neutralisation de la soude par un acide fort dégage 57^{kJ} (p. 237, t. I), la chaleur de dissolution du sodium dans un acide fort est supérieure de cette quantité à la chaleur de dissolution dans l'eau; elle est égale à 240^{kJ}. D'après ce qui a été expliqué page 239, t. I, le même nombre exprime la chaleur de formation de l'ion sodium à partir du sodium métallique; nous avons donc l'équation



Ce nombre est un peu inférieur à la chaleur de formation de l'ion potassium, mais la différence n'est pas grande.

En ajoutant la chaleur de formation de l'ion sodium, soit 240^{kJ}, à celle d'un anion quelconque, on obtient la chaleur de formation du sel correspondant en solution aqueuse.

Les réactions de la soude, comme celle de la potasse, dérivent principalement de l'ion hydroxyle; en tant qu'elles proviennent de cet ion, elles sont identiques à celles de la potasse. En fait, dans les laboratoires, on emploie indifféremment l'un ou l'autre de ces hydrates lorsqu'on veut utiliser les réactions de l'ion hydroxyle, c'est-à-dire les propriétés basiques. Il en est de même dans l'industrie; c'est seulement le prix des matières qui décide du choix. Autrefois la soude coûtait moins cher que la potasse; actuellement la différence n'est plus si grande.

Peroxyde de sodium. — Quand on chauffe du sodium à l'air sec, il brûle en donnant une poudre jaunâtre, dont la composition répond aux formules NaO ou Na₂O₂. On ne sait rien sur le poids molaire de

ce composé; étant donnée son analogie avec le peroxyde d'hydrogène, la formule Na_2O_2 est assez vraisemblable.

Cette substance, qu'on appelle *peroxyde de sodium*, se dissout dans l'eau en donnant un liquide alcalin, qui présente les mêmes réactions que le peroxyde d'hydrogène.

Il n'est guère possible de réaliser cette dissolution sans qu'il y ait aussi décomposition; d'ordinaire il se dégage en même temps une certaine quantité d'oxygène, variable avec les conditions de l'expérience; cette quantité est d'autant plus petite qu'on évite mieux toute élévation locale de la température.

On peut donc admettre que la réaction, dans ce qu'elle a d'essentiel, répond à l'équation

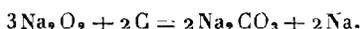


Toutefois, les deux produits de la réaction, la soude et le peroxyde d'hydrogène, ne restent pas en présence sans réagir l'un sur l'autre : il se produit une réaction chimique, qui aboutit à la formation d'une certaine quantité de peroxyde de sodium. Mais le composé que contient la solution a pour formule NaO_2 , et ses ions sont Na^+ et O_2^- ; il est partiellement hydrolysé.

La solution de peroxyde de sodium sert à la place du peroxyde d'hydrogène dans diverses oxydations, en particulier pour le blanchiment des tissus. On prépare pour cette raison le peroxyde de sodium en grandes quantités : dans ce but, on expose le sodium, dans des récipients d'aluminium, à l'action de l'air desséché et débarrassé de son acide carbonique. Par des aménagements convenables, qui reposent sur le principe du contre-courant, on évite que l'élévation de la température ne soit trop considérable, ce qui endommagerait les récipients.

Le peroxyde de sodium sec agit également en oxydant très énergique. Les composés qui contiennent du carbone s'enflamment très rapidement en sa présence, sans intervention extéricure; aussi faut-il éviter, quand on le manipule, le voisinage des matières organiques.

L'énergie en excès que contient le peroxyde de sodium peut servir à la préparation du sodium métallique, à la condition qu'on organise un couple de réactions (p. 242, t. I) approprié. Si l'on mélange à cette matière un peu plus du dixième de son poids de carbone sec et que l'on chauffe, il se produit une réaction vive : il y a formation de carbonate de sodium, et distillation de sodium métallique :



C'est un des procédés les plus simples que l'on ait pour montrer en petit la formation du sodium métallique aux dépens d'un de ses composés.

Chlorure de sodium. — Le plus répandu de tous les sels du sodium est son chlorure, connu sous le nom de *sel marin* comme le type des *sels*. Il existe dans la nature à la fois sous forme solide (*sel gemme*) et à l'état dissous. En particulier, les parties constitutives les plus importantes de l'eau de l'océan, après l'eau elle-même, sont l'ion chlore et l'ion sodium, c'est-à-dire le sel marin dissous. La concentration du sel marin dissous varie dans une certaine mesure suivant la mer considérée. Dans la mer Baltique elle est très petite, dans la Méditerranée elle est relativement grande. Sa valeur dépend du rapport entre l'afflux de l'eau et l'évaporation. Si l'afflux de l'eau des fleuves, qui est beaucoup moins riche en chlorure de sodium que l'eau de mer, l'emporte sur l'évaporation, il se produit une solution plus diluée. C'est le cas de la mer Baltique : si c'est au contraire l'évaporation qui l'emporte, le liquide restant se concentre de plus en plus. C'est ce qui se produit un peu dans la Méditerranée; mais un cas particulièrement prononcé du même phénomène nous est fourni par la mer Morte, dont la concentration est voisine de la saturation.

Les valeurs moyennes de la quantité totale de sel pour 100 parties d'eau de mer sont les suivantes :

Mer Morte.....	22,0
Méditerranée.....	3,8
Océan Atlantique.....	3,6
Mer Baltique.....	0,5

Lorsque l'évaporation l'emporte de beaucoup, le sel marin finit par se précipiter à l'état de cristaux, et forme des dépôts de sel gemme. Souvent le sel n'est pas pur, mais mélangé mécaniquement à d'autres substances qui proviennent également de l'eau de mer.

Lorsque les eaux qui se déplacent à l'intérieur du sol arrivent en contact avec des terrains qui contiennent du sel, elles dissolvent de ce sel et réapparaissent ensuite à l'état de *sources salées*. On prépare le sel au moyen de ces liquides, en chassant l'eau par évaporation. Pour épargner en partie le chauffage, on fait couler les eaux salées du haut de parois élevées formées de fagots, afin de chasser la plus grande quantité d'eau possible par évaporation libre à l'air. Comme l'eau salée prend ainsi une concentration plus grande, et que l'on évalue la concentration par le *degré* que marque l'aréomètre, on appelle ces appareils *bâtiments de graduation*. On ne peut élever la concentration

que jusqu'à un certain point, car la tension de vapeur de la solution décroît à mesure que sa richesse en sel augmente. Le résultat obtenu dépend évidemment aussi de la valeur relative de l'humidité atmosphérique.

Dans les conditions ordinaires, le chlorure de sodium cristallise en cristaux anhydres du système cubique; ces cristaux sont incolores et transparents. Souvent le sel gemme présente des colorations dues à des impuretés accidentelles; en particulier on observe fréquemment une teinte rouge, qui provient de l'oxyde de fer.

La densité du chlorure de sodium pur est égale à 2,15. Il réfracte et disperse peu les rayons lumineux. Le sel gemme présente la propriété particulière de se laisser traverser par les radiations de grande longueur d'onde qui font partie de l'infra-rouge. A cet égard il diffère beaucoup de certaines autres substances. Le verre, par exemple, est traversé aussi bien que le sel gemme par les radiations *visibles*, et, par suite, il paraît aussi transparent que le sel gemme; mais, à l'égard des radiations de grande longueur d'onde, il se comporte comme une matière opaque, et les absorbe en les transformant en chaleur.

Le sel marin fond à 775° et commence, dès cette température, à se vaporiser en quantités notables.

Le chlorure de sodium se dissout facilement dans l'eau. La solution saturée contient, pour 100 parties d'eau, 36 parties de sel à la température ordinaire et 39 parties de sel à sa température d'ébullition; l'augmentation est donc peu considérable. Nous avons déjà vu (p. 37, t. II) comment on utilise cette propriété pour séparer le sel marin d'autres sels dont la solubilité varie fortement avec la température.

La solution de sel marin possède les réactions de l'*ion chlore* et celles de l'*ion sodium*. Elle a un goût purement salé. Les animaux d'organisation élevée ont tous besoin d'absorber avec leurs aliments des quantités plus ou moins grandes de chlorure de sodium. Ce besoin est surtout prononcé chez les herbivores. Les cerfs, les chevreuils et les animaux du même genre recherchent avec avidité, souvent au péril de leur vie, les endroits où ils peuvent trouver du sel. Les animaux carnivores ont un goût beaucoup moins vif pour le sel. Cette différence s'explique par le fait que la nourriture végétale introduit dans l'organisme des quantités relativement grandes de sels de *potassium*; la présence de ces sels favorise beaucoup l'expulsion du sodium, et amène le besoin de remplacer le sodium perdu. Au contraire, quand la nourriture consiste en matières animales, les deux éléments sont absorbés dès l'abord suivant la proportion qui convient à l'organisme.

Chez les vertébrés, les composés du sodium se trouvent principalement dans le plasma sanguin et dans les liquides organiques; le potassium, comme nous l'avons vu, s'accumule au contraire dans les globules sanguins.

Aux températures supérieures à -2° les solutions aqueuses de sel marin précipitent en cristaux cubiques anhydres qui sont bien connus. Dans les conditions ordinaires ces cristaux se forment mal et renferment un peu de la lessive mère; aussi perdent-ils un peu d'eau si on les chauffe. L'eau qu'ils renferment se transforme en vapeur dont la tension s'élève et finit par devenir assez forte pour faire éclater les fragments où elle est contenue. Une fois que cette *décrépitation* a eu lieu, le sel recommence à chauffer tranquillement.

A basse température les solutions concentrées de sel marin donnent des cristaux monocliniques d'un sel hydraté qui répond à la formule $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ces cristaux ne sont stables que jusqu'à -2° ; si l'on élève davantage leur température, ils fondent en un liquide dont se précipite bientôt du chlorure de sodium anhydre en petits cristaux cubiques.

Les cristaux monocliniques se produisent d'abord comme représentant l'état le moins stable, même à la température ordinaire, quand on répand une solution de sel marin en couche mince sur une plaque de verre et qu'on souffle de manière à la faire évaporer rapidement. On observe alors au faible grossissement du microscope un dépôt de cristaux obliques; mais, au bout de peu de temps, les cristaux cubiques ordinaires du sel marin apparaissent en certains endroits et absorbent les premiers cristaux.

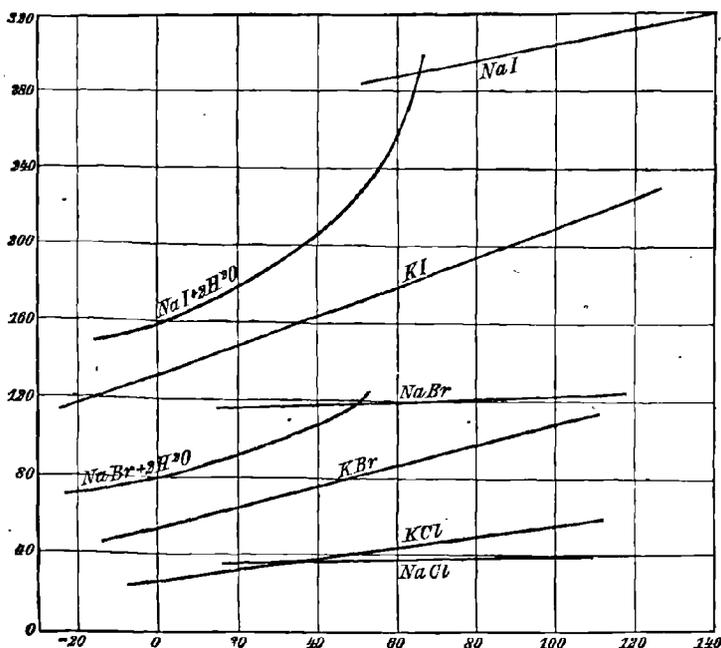
Le sel marin ne sert pas seulement à l'alimentation; comme il est le plus répandu des sels de sodium, il sert de point de départ dans la préparation du sodium métallique et des autres composés du sodium. Nous avons déjà signalé certaines de ses transformations; nous aurons prochainement à en indiquer plusieurs autres.

Bromure de sodium, iodure de sodium. — Ces deux sels sont analogues au chlorure de sodium, sauf qu'ils sont plus solubles. Tous deux forment aux basses températures des cristaux hydratés contenant $2\text{H}_2\text{O}$, et isomorphes de ceux du chlorure de sodium hydraté. Mais les températures auxquelles ils fondent en donnant des sels anhydres en présence de leurs solutions saturées, sont plus élevées que dans le cas du chlorure. Cette formation a lieu aux environs de 50° pour le bromure, aux environs de 67° pour l'iodure.

En étudiant la solubilité de ces sels dans l'eau et les variations de

cette solubilité avec la température, on trouve les relations que représente la figure 107. La ligne $\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ se rapporte au bromure de sodium hydraté, la ligne NaBr se rapporte au bromure anhydre. De même deux lignes correspondent aux deux formes d'iodure.

Fig. 107.



Comme on le voit, chacune des deux formes a sa courbe de solubilité propre, indépendante de celle de l'autre forme. A l'endroit où les deux lignes se coupent est situé le point auquel les deux formes peuvent subsister simultanément. C'est à la même température que les cristaux hydratés commencent à *fondre*.

Ainsi à chaque forme du sel correspond une solubilité propre, et les deux formes ont la même solubilité à la température où elles se transforment l'une dans l'autre. Les sels contenant des quantités différentes d'eau de cristallisation se comportent donc à cet égard absolument comme les différentes formes allotropiques d'une substance donnée (p. 308, t. I).

Comme le montre la figure 107, les deux lignes se prolongent de part et d'autre de leur point d'intersection. Cela signifie que dans ce cas comme dans celui des formes allotropiques, la transformation n'a pas lieu *nécessairement*, et qu'il peut se produire des *empiètements*

dans les deux sens. L'étude de la figure montre en outre que, dans tous les cas, la solubilité de la forme instable est supérieure à celle de la forme stable; par suite, si dans une solution saturée par rapport à la forme instable on introduit des germes, c'est-à-dire des cristaux tout formés de la forme stable, il se dépose du sel de la forme stable à l'état solide; en d'autres termes, la solution est sursaturée par rapport à la forme stable.

Supposons par exemple que l'on prépare à 30° une solution saturée de bromure de sodium anhydre, et qu'on y introduise des cristaux du bromure hydraté; ces cristaux s'accroîtront, et la solution subsistante présentera la concentration moindre qui correspond à la forme hydratée. Inversement, une solution saturée de sel hydraté préparée à 30° se comportera comme non saturée par rapport au sel anhydre, elle pourra encore dissoudre une certaine quantité de ce sel. A la vérité, il faudra éviter avec soin la présence du sel hydraté, car il suffit de quantités extrêmement petites de ce sel pour déterminer le dépôt du bromure sous cette forme. Mais si l'on a chauffé le sel anhydre immédiatement avant l'expérience, tout le sel hydraté se trouve détruit, et l'on peut procéder sans crainte à la dissolution.

Ces explications sont valables d'une façon générale. Elles montrent qu'il n'est légitime de parler de la solubilité d'un sel ou en général d'une matière quelconque, qu'à la condition d'indiquer quelle forme de cette matière doit être en équilibre avec la solution. En général, chaque forme a sa solubilité propre, et le point auquel les deux solubilités deviennent égales est la température de transformation d'une forme dans l'autre.

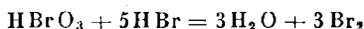
Inversement, toute ligne qui indique les variations de la solubilité avec la température pour une forme donnée d'une matière est *continue*. Si l'on trouve sur une courbe de solubilité un *point anguleux*, on peut en conclure avec certitude que *la matière solide avec laquelle la solution se trouve en équilibre prend une forme nouvelle à la température du point anguleux*.

Bromate de sodium. — Ce composé ne présente pas d'intérêt spécial à l'état pur. En partant de la soude et du brome, on l'obtient mélangé de bromure de sodium, suivant l'équation

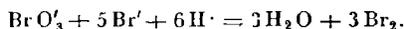


on l'emploie dans cet état quand on veut obtenir dans une solution des quantités connues de brome libre. Il suffit pour cela de le décomposer par un acide: il se forme alors une quantité de brome égale à

celle qu'on a employée à la préparation du mélange. La réaction peut être représentée par l'équation



ou, en ions,



On obtient le mélange en question en décomposant de la lessive de soude par du brome jusqu'à ce que la couleur devienne persistante; on évapore alors le liquide, et le brome en excès se dégage.

Chlorate de sodium. — A l'opposé du chlorate de potassium, le chlorate de sodium se dissout dans l'eau en grandes quantités. Comme actuellement on sait le préparer d'une façon industrielle, on l'emploie dans les cas où il s'agit d'utiliser les propriétés oxydantes de l'ion chlorique, et où la solution doit être plus concentrée que ne peut l'être celle du chlorate de potassium. Sa préparation est analogue à celle du chlorate de potassium. Il cristallise en beaux cristaux cubiques et en d'autres formes du même système, qui ont comme le quartz la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière. Mais, tandis que le quartz ne présente régulièrement ce phénomène que si la lumière le traverse parallèlement à l'axe principal, le chlorate de sodium fait toujours tourner le plan de polarisation de la même quantité, quelle que soit la direction du rayon dans le cristal. Cela provient de ce que dans le cas du chlorate les cristaux appartiennent au système cubique, tandis que les cristaux du quartz sont du système hexagonal.

Nitrate de sodium. — Ce sel, qui cristallise en grands rhomboédres anhydres et qui fond à 320°, est actuellement le plus important des nitrates. On le trouve au Chili en grandes quantités; bien que soluble, il a pu s'y conserver parce qu'il ne tombe pas de pluie dans ces régions. On ne peut encore indiquer avec certitude, ni même d'une façon probable, comment ce sel a pris naissance; le fait qu'il est constamment accompagné d'un composé de l'iode, l'iodate de sodium, donne à penser qu'il dérive de sels dissous dans l'eau de mer. Mais les circonstances qui ont provoqué des oxydations assez énergiques, non seulement pour produire le nitrate, mais encore pour transformer l'iode en iodate, et même une partie de chlore en perchlorate (car le salpêtre du Chili contient parfois plusieurs centièmes de perchlorate) restent encore mystérieuses. Peut-être est-il légitime de supposer qu'à l'époque de la formation de ce sel il a existé une cause qui a donné naissance à des quantités exceptionnellement grandes

d'ozone : l'action de l'ozone permettrait de comprendre la production de ces composés très oxydés aux dépens des composés quelconques du sodium qui existaient alors.

Le nitrate de sodium brut est mélangé de terre et d'argile; on le purifie simplement par cristallisation méthodique. La purification du sel par ce procédé s'effectue sans difficulté et réussit bien parce que sa solubilité varie très fortement avec la température, comme le montre le tableau suivant :

Solubilité du nitrate de sodium.

100 ^g d'eau	dissolvent
à — 6 ^o	68,8 ^g de NaNO ₃
» 0	72,9 »
» + 20	87,5 »
» + 40	102 »
» 60	122 »
» 80	148 »
» 100	180 »
» 110	200 »

Le nitrate de sodium est employé tel quel en grande quantités comme engrais; il constitue le plus important des engrais azotés artificiels; c'est seulement la question de prix qui en restreint l'emploi. L'ion nitrique est la forme la plus assimilable sous laquelle l'azote puisse être fourni aux végétaux, et c'est pourquoi cette sorte d'engrais a l'action la plus rapide. Mais, étant donné que le sol ne retient pas cette substance comme il retient la potasse, l'acide phosphorique et l'ammoniaque, il faut y déposer le salpêtre du Chili immédiatement avant l'époque où la plante aura besoin d'azote.

Le nitrate de sodium sert aussi en grandes quantités à la préparation de l'acide azotique (p. 380, t. I) et de l'azotate de potassium. On l'emploie encore à la préparation des composés nitreux: dans ce but, au lieu de commencer par séparer l'acide azotique du sel obtenu, on emploie directement le mélange de nitrate de sodium et d'acide sulfurique qui, par distillation, donnerait de l'acide azotique. Enfin, on transforme des quantités considérables de nitrate en nitrite de sodium, sel qui sert en grandes masses à la préparation des couleurs artificielles.

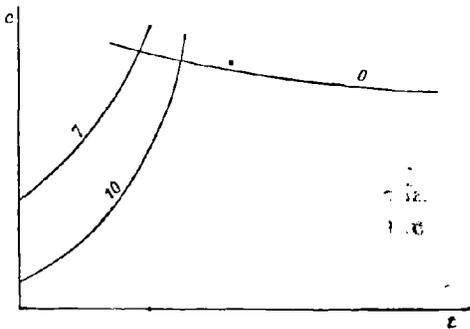
On ne peut employer le nitrate de sodium à la place du nitrate de potassium dans la fabrication de la poudre et des explosifs, parce que les poudres ainsi préparées deviennent humides à l'air.

Les dépôts de salpêtre du Chili tendent à s'épuiser et n'existeront plus dans quelques dizaines d'années; aussi la préparation des nitrates et de l'acide azotique avec une autre matière première commence-t-elle à constituer un problème important.

Nitrite de sodium. — On prépare et l'on emploie actuellement en grandes quantités le nitrite de sodium à la place du nitrite de potassium, dont il se distingue en ce qu'il est plus facile à obtenir pur. C'est un sel très soluble, à réaction faiblement alcaline. Quand on verse des acides sur ce sel il dégage des vapeurs rouges d'oxydes d'azote (p. 394, t. I). Sa préparation est analogue à celle du nitrite de potassium (p. 39, t. II) : on chauffe du nitrate de sodium avec du plomb métallique.

Sulfate de sodium. — Le sulfate neutre de sodium Na_2SO_4 est connu, sous le nom de *sel de Glauber*, à l'état de cristaux hydratés qui répondent à la formule $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Le nom de sel de Glauber dérive du médecin et chimiste Glauber (vers 1640) qui l'introduisit dans la pharmacopée; il lui attribuait une grande puissance curative et lui donna le nom de *sal mirabile*. Son action sur l'organisme humain consiste essentiellement en ce que, quand il pénètre dans l'intestin, la quantité d'eau contenue dans l'intestin devient beaucoup plus grande, ce qui favorise l'expulsion des matières.

Fig. 108.



La question de la solubilité du sulfate de sodium est assez compliquée, comme le montre la figure 108. On distingue trois courbes de solubilité différentes, qui correspondent à trois formes différentes du sel. L'une de ces formes, stable aux températures les plus élevées, est anhydre; aux températures moyennes c'est le sel ordinaire de Glauber, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, qui est stable; et en outre, aux basses températures, on peut encore obtenir un sel instable qui ne contient que $7\text{H}_2\text{O}$.

Si l'on considère successivement, de droite à gauche, les courbes de la figure 108, on trouve d'abord une courbe accompagnée du chiffre 0, qui est celle du sel anhydre : contrairement à la plupart des cas, elle

est la plus haute et la plus plate, la courbe 7 est au milieu, et la courbe 10 est la plus basse et la plus courbée.

s'élève quand la température s'abaisse. Ainsi la solubilité de cette forme *diminue quand la température s'élève*; à ce fait se rattache cet autre fait, que le sel s'*échauffe* quand il se dissout dans une solution déjà presque saturée, et qu'il y a refroidissement quand le sel se précipite d'une solution sursaturée (p. 256, t. I).

On peut suivre, en descendant la série des températures, la courbe du sel anhydre jusqu'aux environs de 20°. A partir de 32°, les solutions sont *sursaturées* par rapport au sel de Glauber ordinaire, qui contient 10H₂O; aussi ne peut-on les obtenir que si l'on évite strictement la présence du sel de Glauber. Il faut pour cela quelques précautions, car, comme nous le verrons bientôt, les poussières de ce sel sont répandues partout.

A 32° la ligne du sel anhydre est coupée par la courbe de solubilité du *sel de Glauber* (c'est la courbe désignée par le nombre 10). En ce point, les deux sels peuvent donc subsister simultanément en présence de la solution, puisqu'ici les deux solutions saturées ont la même concentration. Le moyen le plus commode pour réaliser cet état consiste à chauffer du sel de Glauber jusqu'à 32°. A cette température, il paraît subir une fusion, mais en réalité le phénomène est plus compliqué, car le liquide obtenu n'a pas la même composition que le sel de Glauber solide, il contient une plus grande quantité d'eau. Cela tient à ce qu'il se forme en même temps du sel *anhydre*; aussi le sel ne se transforme-t-il pas en un liquide limpide à cette température, si longtemps qu'on le chauffe; quand tout le sel de Glauber a disparu, il reste une bouillie de sel anhydre et de solution saturée.

La température de transformation du sel de Glauber est extrêmement constante, pourvu que l'on emploie un produit pur; aussi peut-elle être utilisée aussi bien que le point de fusion de la glace, comme température invariable facile à obtenir. Elle est égale à 32°, 383 de l'échelle thermométrique internationale, fondée sur le thermomètre à hydrogène.

On peut suivre la courbe de solubilité du sel de Glauber contenant 10H₂O jusqu'un peu au-dessous de 0°. La solubilité de ce sel diminue très rapidement à mesure que la température s'abaisse : à 0° la solution ne contient plus que 0^s, 0^s de sulfate de sodium (compté comme sel anhydre).

D'après ce que nous avons vu jusqu'ici, il y a deux courbes de solubilité indépendantes, dont l'une correspond au sel anhydre, l'autre au sel Na₂SO₄.10H₂O. Jusqu'à présent, la seule différence avec le bromure ou l'iodure de sodium consiste en ce que l'une des deux

courbes s'abaisse quand la température monte, tandis que pour ces sels les deux courbes étaient ascendantes.

Il faut insister particulièrement sur le fait que le point anguleux de la courbe à 32° provient uniquement de ce que la *phase solide* en équilibre avec la solution devient autre à cette température. On croyait autrefois qu'il se produit alors dans la solution un changement particulier, par exemple que le sel dissous se trouve au-dessous de 32° à l'état hydraté et au-dessus de 32° à l'état anhydre; actuellement encore, on voit quelquefois émises des interprétations du même genre, qui ne reposent sur aucun fait. Mais en étudiant de près les propriétés de la solution lorsqu'elle passe par cette température, on ne constate aucune discontinuité : cette température ne se distingue aucunement des autres en ce qui concerne la solution même. La seule chose qui se modifie à cette température est la nature du sel *solide*, et ce changement est la raison suffisante de l'apparition d'une nouvelle courbe de solubilité.

Les phénomènes se compliquent un peu en raison du fait suivant : il est assez facile de préparer des solutions notablement sursaturées du sel $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. En effet, il n'y a pas de substance qui ait servi plus que le sel de Glauber à étudier le phénomène de la sursaturation.

On obtient de ces solutions en chauffant du sel de Glauber avec la moitié de son poids d'eau et en laissant se refroidir le récipient fermé. La fermeture n'a pas besoin d'être imperméable à l'air, mais seulement aux poussières : il suffit, par exemple, d'un tampon de ouate. Quand, après refroidissement, on enlève ce tampon, d'ordinaire il se produit une cristallisation immédiate. Cela tient à ce que le sel de Glauber est extraordinairement répandu dans la poussière des villes; il prend naissance aux dépens des composés du sodium qui existent en tous lieux (p. 50, t. II), et de l'acide sulfureux que donne en brûlant le soufre de la houille. En exécutant les expériences à la campagne, loin de toute source de poussières chargées de sulfate de soude, on réussit à éviter la cristallisation. Pendant longtemps on n'a pas cru que ces poussières fussent la cause de la cristallisation « spontanée » du sel de Glauber; aussi la cristallisation des solutions sursaturées paraissait-elle un phénomène un peu singulier et mystérieux. Mais en étudiant d'autres substances qui n'existent que rarement ou jamais dans les poussières de l'air, on peut se convaincre que les solutions sursaturées ont en général une grande stabilité, et même qu'elles ne sont instables qu'en présence de germes solides de leur *propre* substance.

Les quantités de matières solides qui provoquent la cristallisation sont petites, mais il n'est pas impossible de les mesurer. La limite est voisine de $\frac{1}{1000000}$ de milligramme.

Lorsqu'on refroidit une solution sursaturée de sel de Glauber jusqu'aux environs de 5° , il apparaît de nouveaux cristaux qui répondent à la formule $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, et dont la courbe de solubilité est également représentée dans la figure 108. Cette courbe, à laquelle est attachée le chiffre 7, est entièrement située au-dessus de la courbe du sel à $10\text{H}_2\text{O}$. Il en résulte que les solutions saturées de sel 7 sont toujours sursaturées par rapport au sel 10. Par suite, quand dans un mélange qui contient du sel 7 en présence de sa solution, on introduit du sel 10, il se précipitera d'abord la quantité de sel nécessaire pour que la solution arrive à être saturée par rapport au sel 10; en d'autres termes, la concentration de la solution descendra au point situé sur la ligne 10 et sur la verticale du point primitif de la courbe 7. Mais dans cet état la solution n'est pas saturée par rapport au sel 7; par conséquent ce sel doit se dissoudre. De ce fait la solution redevient sursaturée par rapport au sel 10, et ce sel se précipite. Le phénomène se poursuit évidemment jusqu'à ce que tout le sel 7 ait disparu et ait été remplacé par du sel 10.

On peut se demander pourquoi en somme il se précipite du sel 7, alors que la solution pourrait fournir immédiatement le sel 10 qui est stable. La réponse nous est fournie par la règle générale d'après laquelle *c'est la forme la moins stable qui apparaît la première* (p. 246, t. I).

Si enfin on refroidit la solution jusqu'aux environs de -15° , il se précipite spontanément du sel de Glauber, et la sursaturation cesse même sans qu'un germe de sel solide déjà existant soit nécessaire. On peut appeler *domaine métastable* le domaine de températures dans lequel la précipitation n'a pas lieu sans germes solides, et le distinguer du *domaine instable*, dans lequel la précipitation a lieu même en l'absence de tout germe. Toute sursaturation mène d'abord dans la région métastable, puis dans la région instable. Les limites de ces deux domaines sont d'ailleurs très difficiles à déterminer, étant donnée la grande influence des poussières sur la production spontanée des dépôts solides dans les liquides métastables.

En présence de l'air, les cristaux de sel de Glauber sont efflorescents, c'est-à-dire qu'ils perdent de l'eau et se transforment en une fine poussière blanche qui est du sel anhydre. La cause en est que le sel de Glauber, ou plus exactement qu'un mélange de sel de Glauber et de sel anhydre a une tension de vapeur plus grande que la tension

moyenne de la vapeur d'eau dans l'air; par suite, le sel doit perdre de l'eau et se transformer en sel anhydre (p. 147, t. I).

En s'appuyant sur cette remarque, on pourrait critiquer l'explication indiquée plus haut, d'après laquelle la cristallisation des solutions sursaturées de sel de Glauber a lieu par l'effet des poussières, et objecter qu'il ne peut y avoir de sel de Glauber dans ces poussières, mais seulement du sel de Glauber ayant fait efflorescence, c'est-à-dire du sel anhydre.

Le fait est exact, et cependant l'expérience montre que du sel de Glauber, même après efflorescence, détermine la cristallisation des solutions sursaturées, et ne perd cette propriété qu'après avoir été chauffé. Les échantillons qui ont subi l'efflorescence à la température ordinaire paraissent donc contenir encore des traces de sel de Glauber non modifié en quantité suffisante pour déterminer la cristallisation. Ou bien l'efflorescence produit une sorte de sel qui, au contact de la solution, reconstitue immédiatement du sel de Glauber, ce que ne fait certainement pas le sel devenu anhydre sous l'action de la chaleur. On n'a pas encore déterminé laquelle de ces deux explications possibles est confirmée par les faits.

Des cristaux intacts de sel de Glauber peuvent se conserver à l'air sec sans qu'il y ait efflorescence; mais dès l'instant que l'efflorescence a commencé en un endroit, elle se poursuit à partir de là, et suivant une loi qui dépend de la forme cristalline du sel considéré (p. 315, t. I). Il s'agit ici encore d'un de ces *phénomènes d'empiètement* qui ne sont arrêtés que par la présence d'une phase nouvelle. En appliquant au cas présent la loi des phases, on obtient le résultat suivant. Comme le système considéré comprend deux parties constitutives, le sulfate de sodium et l'eau, la somme des phases et des libertés est égale à 4. Si l'on a du sel hydraté et de la vapeur d'eau, ce qui fait deux phases, le système possède encore deux libertés; en d'autres termes, la température étant donnée, la pression peut prendre toutes les valeurs possibles (entre certaines limites). Mais s'il vient s'ajouter une phase de plus, il ne subsiste plus qu'une seule liberté, c'est-à-dire qu'à chaque température correspond une pression déterminée. Un tel système se comporte donc comme un liquide pur, car il a une tension de vapeur déterminée, indépendante des quantités des différentes phases, en d'autres termes, indépendante des rapports entre les quantités de sel de Glauber, de sel anhydre et de vapeur d'eau. En fait, on vérifie par l'observation l'existence d'une loi de ce genre; mais ici la tension de vapeur met plus de temps à s'établir que celle d'un liquide.

Le système que nous venons de considérer est défini par les *deux* phases solides qui le composent. Il n'est donc pas légitime de parler, sans autre indication, de la tension de vapeur d'un hydrate quelconque : il faut, au contraire, indiquer quelle est la seconde matière solide (ou liquide) qui doit encore être en équilibre avec la vapeur. Un grand nombre de sels forment plusieurs hydrates ; à toute combinaison de deux hydrates ou d'un hydrate et de l'anhydride, correspondra une tension de vapeur particulière. L'expérience a établi qu'il en est bien ainsi.

Le sulfate de sodium est employé pour ses caractères propres en médecine, dans la fabrication du verre et dans quelques autres industries. Il existe en quantités plus considérables comme produit accessoire ou produit intermédiaire. On l'obtient comme produit accessoire dans la préparation de l'acide chlorhydrique par le sel marin et dans celle de l'acide azotique par le nitrate de sodium. On transforme ensuite la plus grande partie du sel ainsi obtenu, en carbonate de soude (soude commerciale). Nous expliquerons prochainement le procédé qui sert à cette transformation.

Le sulfate de sodium existe aussi dans la nature. En tant que minéral, il porte le nom de *thénardite*. Il entre très fréquemment dans la composition des eaux naturelles ; les eaux qui en contiennent en solution d'assez grandes quantités, celles de Carlsbad par exemple, sont employées comme médication contre des troubles de la nutrition.

Sulfate acide de sodium. — Le sel NaHSO_4 se prépare de la même manière que le sel correspondant du potassium, il a les mêmes usages et présente les mêmes relations chimiques.

Sulfite de sodium. — Le sulfite normal de sodium se trouve dans le commerce en grands cristaux qui répondent à la formule $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Il sert surtout en photographie, où on l'ajoute aux « révélateurs » pour les protéger contre l'oxygène de l'air. Ces révélateurs sont des solutions alcalines de diverses combinaisons organiques, qui servent à transformer par réduction en argent métallique les combinaisons de l'argent sur les plaques photographiques qui ont été soumises à l'action de la lumière. Le sulfite de sodium ne sert guère à cette réduction, mais il empêche jusqu'à un certain point l'oxydation des révélateurs par l'air, et ainsi les conserve plus longtemps incolores et utilisables.

Le sulfite de sodium se dissout bien dans l'eau. Quand on le chauffe la solution se trouble en donnant comme le sulfate du sel anhydre et une solution saturée ; sa solubilité présente des variations correspondantes.

A l'air, les cristaux de sulfite hydraté se recouvrent bientôt d'un revêtement pulvérulent de sulfate de sodium qui provient de l'oxydation du sulfite. On peut reconnaître par suite, à l'aspect des cristaux, si le sel est encore utilisable.

On connaît aussi le sulfite acide de sodium NaHSO_3 . Il est déliquescent et s'oxyde à l'air encore plus facilement que le sel normal. Sa solution concentrée est employée dans l'industrie sous le nom de « lessive de sulfite ».

Sulfure de sodium. — Pour les propriétés des *solutions aqueuses* du sulfure de sodium Na_2S et du sulphydrate de sodium NaHS , il suffit de renvoyer au sulfure de potassium (p. 34, t. II). En ce qui concerne ces sels à l'état *solide*, il y a lieu de signaler que les solutions de sulfure de sodium peuvent fournir des cristaux bien formés appartenant au système quadratique; ces cristaux contiennent $9\text{H}_2\text{O}$. Le sulfure de sodium anhydre s'obtient à l'état de masses couleur de chair par réduction du sulfate de sodium au moyen du carbone.

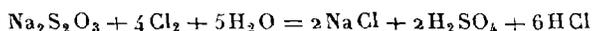
On prépare des mélanges impurs de divers polysulfures de sodium et de sulfate ou de thiosulfate de sodium (l'un ou l'autre suivant la température de la réaction) en faisant fondre ensemble du soufre et du carbonate de soude. Ces mélanges, qu'on appelle *foie de soufre*, servent en médecine et dans diverses industries.

L'**hyposulfite ou thiosulfate de sodium** est le plus connu des sels de l'ion thiosulfurique (p. 352, t. I). On l'obtient en chauffant avec du soufre des solutions de sulfite normal de sodium; le soufre se dissout et la solution contient alors le sel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, dont la composition ne diffère de celle du sulfite que par la présence d'un poids de combinaison de soufre en plus. En évaporant la solution, on obtient le thiosulfate à l'état de grands cristaux transparents du système monoclinique, qui contiennent 5^{mol} d'eau de cristallisation.

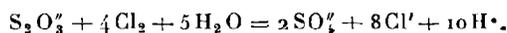
Dans l'industrie, on prépare le thiosulfate de sodium en partant du sulfure de calcium, résidu de la préparation du carbonate de soude (p. 74, t. II). Par oxydation à l'air, ce sulfure se transforme en thiosulfate de calcium, qu'on décompose ensuite par le sulfate de sodium.

On emploie l'hyposulfite de sodium en grandes quantités à divers usages. En photographie il est utilisé comme « fixateur ». Il possède la propriété de dissoudre les sels d'argent peu solubles; aussi traite-t-on par l'hyposulfite de sodium les images obtenues avec des sels d'argent; on enlève ainsi le sel qui n'a pas été altéré, et l'on rend l'image inaltérable à la lumière. Nous donnerons plus tard à propos de l'argent la théorie de ces phénomènes.

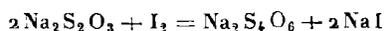
L'hyposulfite sert aussi en grandes quantités comme « antichlore », pour enlever les dernières traces de chlore libre des matières fibreuses qu'on a décolorées. Sous l'action du thiosulfate, le chlore libre se transforme en ion chlore, qui n'est pas nuisible; en même temps il se forme de l'acide sulfurique. La réaction peut être représentée par l'équation suivante :



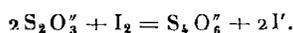
ou



L'action du brome est analogue à celle du chlore. L'iode, au contraire, transforme le thiosulfate en tétrathionate. Comme nous avons eu l'occasion d'expliquer ce phénomène (p. 354, t. I), nous nous bornerons ici à reproduire les équations



ou, en ions,



En analyse quantitative, l'hyposulfite de sodium sert à doser l'iode libre. Il présente à ce point de vue l'avantage très important que ses solutions se conservent à l'air sans s'oxyder. Par là, il l'emporte de beaucoup sur le sulfite de sodium, qu'on employait auparavant au même usage. Il faut seulement prendre soin que la solution d'hyposulfite ne devienne pas acide; l'acide carbonique de l'air suffit à produire, dans les solutions très diluées, la décomposition et le dépôt de soufre qui ont été décrits page 352, t. I. Comme la réaction qui sert à déterminer l'iode est très sensible, on emploie de préférence des solutions très diluées, et il faut les préparer peu de temps avant de s'en servir. Le procédé le plus commode consiste à diluer des quantités connues d'une solution concentrée préparée à l'avance. On peut se servir d'une solution normale, qui contient par litre, d'après la formule indiquée ci-dessus, 1^{mol}, soit 248^g,34 du sel cristallisé $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

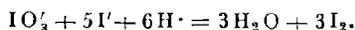
Lorsqu'on ajoute à la solution iodée, laquelle peut être neutre ou acide, de la solution de l'hyposulfite de sodium, il disparaît une quantité correspondante d'iode libre. Il est très facile de déterminer le moment où tout l'iode a disparu : on ajoute au liquide un peu d'amidon dissous, et l'on titre d'après le moment de disparition de la couleur bleue de l'iodure d'amidon.

Cette méthode d'analyse quantitative ne s'applique pas seulement à la mesure de l'iode libre; on peut évidemment s'en servir avec toutes

les substances qui forment de l'ion iode aux dépens de l'iode libre, ou qui, inversement, transforment l'ion iode en iode libre. Ces dernières comprennent la plupart des oxydants et les premières comprennent un grand nombre de réducteurs. Ainsi, on peut titrer non seulement du chlore ou du brome libre, mais aussi de l'acide chlorique, de l'acide hypochloreux, de l'acide iodique, etc., en les mélangeant à de l'iodure de potassium en excès, et titrant par l'hyposulfite l'iode mis en liberté. Pour prendre un exemple, expliquons le procédé de mesure de l'iodate de potassium. Ce sel réagit en solution acide avec l'iodure de potassium suivant la formule



ou, en ions,



Ainsi, pour 1^{mol} d'ion iodique, il se forme 6 poids de combinaison d'iode libre, et, par suite, on emploie 6^{mol} d'hyposulfite de sodium.

Pour titrer les substances *réductrices*, on les met en présence d'une quantité trop forte, préalablement mesurée, d'iode libre dissous dans l'iodure de potassium, et l'on mesure par l'hyposulfite la quantité d'iode qui subsiste après la réaction.

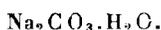
Il est intéressant dans bien des cas de remarquer que la réaction entre l'iode et l'hyposulfite ne fait pas varier le titre alcalimétrique de la solution. En d'autres termes, dans cette réaction, il n'y a ni destruction, ni formation d'ion hydrogène.

Lorsque l'on porte l'hyposulfite cristallisé à 56°, il fond sans donner de résidu solide; il diffère par là du sulfate et du sulfite de sodium. On peut refroidir le sel fondu sans qu'il se solidifie; mais, dès que l'on introduit une particule de sel solide, la cristallisation commence. Ce liquide en fusion est particulièrement propre à démontrer que la cristallisation a pour cause la présence du sel solide, et ne consiste pas en un dérangement de « l'équilibre instable des atomes ». En effet, si dans une assez grande quantité du sel liquide en surfusion on introduit un bâton de verre dont l'extrémité est revêtue d'une couche bien adhérente de sel solide (en prenant soin qu'il n'y ait pas de cristal insuffisamment attaché au verre), la cristallisation se propage exclusivement à partir du sel solide, et au bout de quelques instants on peut retirer du liquide le bâton de verre avec la grappe de cristaux qui lui est adhérente, *sans que le liquide continue à cristalliser*.

Carbonate de sodium. — Le carbonate normal de sodium Na_2CO_3 est un sel blanc, qui se dissout aisément dans l'eau en donnant une

solution de réaction basique; à l'état anhydre il fond à 850°; il forme avec l'eau plusieurs composés cristallisables.

Outre le sel anhydre, on connaît avec certitude au moins quatre hydrates du carbonate de sodium. Lorsqu'on fait bouillir une solution saturée à chaud, il se dépose un sel qui répond à la formule



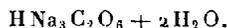
Si on laisse la solution refroidir à l'air, on obtient le sel cristallisé ordinaire qui contient 10H₂O. En refroidissant à l'abri de la poussière la solution saturée à chaud, on obtient deux sels distincts, qui contiennent l'un et l'autre 7H₂O, mais dont les formes cristallines et les solubilités sont différentes. La nature du sel obtenu dépend essentiellement de la concentration de la solution.

Outre ces sels, on a encore décrit d'autres hydrates contenant 3, 5 et 15H₂O.

Chacun de ces hydrates a sa solubilité particulière, et les différentes courbes de solubilité se coupent d'une façon analogue à ce que nous avons décrit pour le sel de Glauber. Les formes les plus stables sont l'hydrate à 10H₂O et l'hydrate à 1H₂O; leurs relations réciproques, dans ce qu'elles ont d'essentiel, sont les mêmes que les relations du sel de Glauber avec le sulfate anhydre de sodium. L'analogie se poursuit même en ce que dans les deux cas la solubilité du sel stable aux températures élevées diminue quand la température s'élève. Le point auquel le sel à 10H₂O se transforme en sel à 1H₂O et en solution saturée est au voisinage de 34°; c'est donc à cette température que le carbonate de sodium est le plus soluble dans l'eau.

Le *carbonate acide* ou *bicarbonate de sodium* cristallise en cristaux anhydres; il est beaucoup moins soluble dans l'eau que le carbonate normal, car 100 parties d'eau n'en dissolvent que 9 parties à 12° et 10 parties à 22°. Quand on le chauffe ou qu'on fait bouillir sa solution aqueuse, il abandonne facilement de l'anhydride carbonique (*voir* le sel correspondant du potassium, page 30, t. II).

A part ces deux sels, on connaît encore des sels doubles qui contiennent de l'un et de l'autre, et dont on trouve certaines quantités dans la nature (*Trona* et *Urao*). Leur composition est représentée par la formule



Ils avaient autrefois, en qualité de « soude naturelle », une certaine importance technique, mais les quantités qu'on en trouve sont très faibles en comparaison de celles que demande l'industrie.

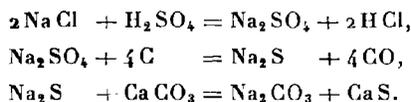
Le carbonate neutre de sodium est un des sels les plus anciennement connus; il constitue la « soude commerciale ». On le préparait autrefois au moyen des cendres des plantes marines riches en soude, de même qu'on préparait le carbonate de potassium au moyen des cendres des plantes terrestres qui contiennent de la potasse, et on les employait essentiellement aux mêmes usages, à la fabrication du savon et à celle du verre. Les besoins industriels s'étant rapidement accrus, et en même temps le bois ayant été remplacé comme combustible par des matières fossiles qui ne contiennent pas de carbonates alcalins, il devint nécessaire de découvrir de nouveaux moyens d'obtenir ces deux substances.

On trouve bien en certains endroits du carbonate de sodium, soit sur le sol à l'état d'efflorescences, soit dissous dans l'eau des sources et des lacs, mais les quantités qu'on peut obtenir ainsi sont absolument insuffisantes pour la consommation.

Aussi prépare-t-on depuis le commencement du XIX^e siècle le carbonate de sodium par des procédés artificiels : on se sert du plus répandu des sels de sodium, le chlorure de sodium. Pendant très longtemps on s'est servi exclusivement du procédé introduit par Leblanc; de nos jours, d'autres méthodes chimiques ou électrolytiques en prennent la place.

Le procédé Leblanc est assez complexe. On commence par transformer, au moyen de l'acide sulfurique, le chlorure de sodium en sulfate de sodium, puis on chauffe ce sulfate avec du carbone pour le réduire à l'état de sulfure, et enfin on chauffe au rouge le sulfure ainsi obtenu avec du carbonate de calcium, ce qui donne du sulfure de calcium et du carbonate de sodium. On sépare les deux sels en épuisant le mélange avec de l'eau, car le sulfure de calcium est très peu soluble dans l'eau.

Les réactions sont représentées par les équations suivantes :



La seconde et la troisième réactions sont réunies en une opération unique : on mélange le sulfate de sodium avec du carbone (de la houille) et du carbonate de calcium (de la pierre à chaux), et l'on chauffe le tout.

Avec ce procédé on consomme de très grandes quantités d'acide sulfurique et l'on obtient des quantités équivalentes d'acide chlorhy-

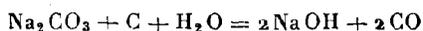
drique; par suite, à toute fabrique de soudé qui fonctionne suivant le procédé Leblanc se rattache nécessairement une fabrique d'acide sulfurique; de plus, comme l'acide chlorhydrique ne peut être vendu en quantités aussi grandes que celles qu'on obtient, il faut aussi des aménagements pour le transformer en d'autres produits (ordinairement en chlorure de chaux).

On décompose le sel marin par l'acide des chambres de plomb (p. 340, t. I), pour épargner les frais considérables qu'entraîne la concentration de l'acide sulfurique. L'opération a lieu dans des fours à réverbère. On condense l'acide chlorhydrique qui se dégage dans de grands récipients de grès. Le sulfate de sodium, obtenu sec, est concassé, puis mélangé à de la houille et de la pierre à chaux. La réaction entre ces substances a lieu, elle aussi, dans des fours à réverbère, à une température rouge modéré. Comme il est nécessaire de remuer la masse pour rendre la réaction régulière et complète, on a imaginé des fours avec aménagements mécaniques, de manière à économiser le travail humain qui est plus coûteux.

Le lessivage du produit de la fusion (soude brute) se fait entre 30° et 40°, c'est-à-dire aux températures où le carbonate de soude est le plus soluble, et suivant le principe du contre-courant (p. 28, t. II). En chauffant la solution saturée, on précipite un sel moins soluble à chaud qu'à froid, et qui contient un poids de combinaison d'eau de cristallisation; en chauffant ce sel on le transforme en sel anhydre. On obtient ainsi la *soude calcinée*, ordinairement employée dans la grande industrie. Par dissolution dans l'eau tiède et cristallisation à froid on prépare le carbonate de soude cristallisé $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, qui est employé dans la consommation par petites quantités, parce qu'il se dissout très rapidement.

La soude commerciale obtenue par ce procédé est assez impure. Eu raison de son mode de préparation, elle contient des quantités variables de sulfate de sodium, de sulfure de sodium et de sel marin. Le sulfure de sodium, qui provient de ce que la transformation est incomplète, et aussi de ce que la réaction inverse a lieu entre le carbonate de sodium et le sulfure de calcium quand on lessive les produits, reste en majeure partie dans la lessive mère que l'on fait servir à nouveau.

Si l'on emploie plus de carbone que ne l'indiquent les équations ci-dessus, ce carbone, joint à la vapeur d'eau présente, réagit avec le carbonate de sodium, et il se forme de l'hydrate de sodium et de l'oxyde de carbone



On peut par ce procédé préparer directement de la soude caustique, mais le produit obtenu est très impur.

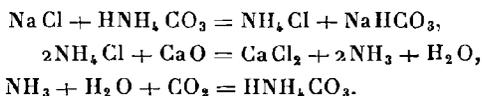
Les *résidus* que l'on obtient en préparant la soude par ce procédé amènent des difficultés particulières. Ils consistent essentiellement en sulfure de calcium. On a imaginé au cours du siècle des moyens très divers pour en retirer le soufre sous une forme quelconque, et l'on y réussit actuellement là où l'on applique encore le procédé Leblanc. Mais, comme la disparition de ce procédé n'est plus qu'une question de temps, il est inutile d'exposer ici les méthodes de « régénération du soufre ».

La nouvelle méthode, qui dès aujourd'hui a presque entièrement supplanté l'ancien procédé, sur le continent, repose sur les réactions suivantes. On part d'une solution de sel marin, on la mélange d'ammoniaque et l'on introduit ensuite de l'anhydride carbonique. Il se forme alors du bicarbonate de sodium, qui se dépose à l'état solide, et du chlorure d'ammonium, qui reste dissous. On décompose ce chlorure d'ammonium, par la chaux, en chlorure de calcium et ammoniaque, et l'ammoniaque régénérée sert à de nouvelles opérations.

Au point de vue chimique, le procédé se ramène donc à mettre en présence en solution concentrée les ions Na^+ , NH_4^+ , Cl^- et HCO_3^- . Dans ces conditions, d'après les principes exposés p. 8, t. II, il doit se précipiter le sel dont la solubilité est la plus faible; dans le cas présent, ce sel est le bicarbonate de soude. Ni l'ammoniaque, ni l'acide carbonique, chacun étant pris à part, ne sont notablement dissociés en ions, mais ils forment des ions dès qu'ils sont mis en présence dans une solution, car le bicarbonate d'ammonium est un sel dont la solution est aussi dissociée en ions que celle de n'importe quel autre sel neutre.

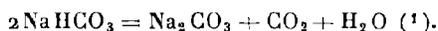
On obtiendrait donc le même résultat en employant au lieu de l'ammonium tout autre cation formant un bicarbonate plus soluble que le bicarbonate de sodium. Mais l'ammonium présente cet avantage spécial, qu'avec le chlorure obtenu comme résidu il est facile de régénérer au moyen de la chaux l'ammoniaque libre, qui est volatile.

Ces réactions chimiques peuvent donc être résumées par les équations suivantes :



On consomme ainsi, outre le sel marin, de l'oxyde de calcium et de l'anhydride carbonique. Ces produits se préparent au moyen du

carbonate de calcium qu'on trouve dans la nature (pierre à chaux), et qui se décompose sous l'action de la chaleur en ses deux parties constitutives. La plus grande partie du bicarbonate de sodium n'est pas mise telle quelle dans le commerce : on la transforme par la chaleur en carbonate neutre et acide carbonique



La soude industrielle, préparée de cette manière (procédé Solvay), n'est pas seulement moins chère que la soude Leblanc, elle est aussi beaucoup plus pure.

Quand on a besoin, pour une raison spéciale, de carbonate de soude pur, on précipite du carbonate impur, en solution concentrée, par l'anhydride carbonique, on lave à l'eau froide le bicarbonate ainsi obtenu, et on le transforme de nouveau en carbonate normal en le portant à la température du rouge.

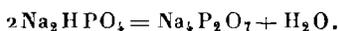
Le carbonate de sodium sert à divers usages en analyse chimique. D'une part, c'est un réactif qui permet d'introduire, dans une solution donnée, l'ion carbonique CO_3^{2-} ; la présence de l'ion CO_3^{2-} précipite un grand nombre de cations, car il y a beaucoup de carbonates peu solubles dans l'eau. D'autre part, le carbonate de sodium sert à décomposer différents sels à la température du rouge, en particulier à attaquer les silicates. Dans ce but, on mélange le sel considéré avec un poids égal de carbonate de soude; le mélange ainsi formé est beaucoup plus fusible que chaque sel pris à part. C'est là encore un cas d'abaissement réciproque du point de fusion (p. 47, t. II).

Phosphate de sodium. — Parmi les trois sels de sodium que donne l'acide orthophosphorique, le plus connu est le biphosphate Na_2HPO_4 , et quand on parle du *phosphate de sodium*, sans autre désignation, c'est le biphosphate que l'on a en vue. Il cristallise d'ordinaire en grands cristaux, facilement efflorescents, qui contiennent $12\text{H}_2\text{O}$; mais il partage avec la plupart des autres sels de sodium la propriété d'être uni à des quantités diverses d'eau de cristallisation suivant la température à laquelle il cristallise. On connaît, en particulier, un

(¹) Il n'est pas facile de comprendre pourquoi on ne rassemble pas en une opération unique la décomposition du carbonate de calcium et celle du chlorure d'ammonium; ces deux produits chauffés ensemble donnent du carbonate d'ammonium, que l'on peut dissoudre dans la solution de sel marin. L'anhydride carbonique provenant de la décomposition du bicarbonate de sodium suffirait alors exactement à précipiter de nouveau le bicarbonate. Le choix du procédé détourné est dû vraisemblablement à des difficultés techniques.

sel qui contient $7\text{H}_2\text{O}$, et qui se forme aux températures supérieures à 35° , ou par suite de l'efflorescence du sel plus hydraté.

Si l'on élève la température, le sel perd d'abord son eau de cristallisation; puis l'hydrogène acide non remplacé se détache en passant à l'état d'eau, et l'on obtient le sel de sodium de l'acide pyrophosphorique



Cette réaction est le procédé le plus commode pour préparer un pyrophosphate et, au moyen de ce sel, l'acide pyrophosphorique pur (p. 438, t. I).

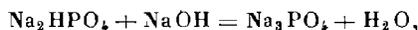
Le phénomène présente un grand intérêt historique. Comme c'est une transformation qui s'accompagne d'un changement des propriétés chimiques (p. 439, t. I), on a été naturellement amené à penser qu'en portant l'acide à la température du rouge, on lui fait subir une transformation essentielle; et lorsque Clark et Graham, en faisant l'analyse exacte des phénomènes, eurent montré qu'ils se réduisent à une simple perte d'eau, Liebig put s'appuyer sur ces résultats pour fonder la théorie des *acides polybasiques*. A cette époque (1838), les méthodes de détermination des poids molaires n'étaient pas encore développées, et par raison de simplicité on avait attribué aux acides des formules telles que chacun ne contenait qu'un poids de combinaison d'hydrogène substituable. Liebig montra que l'on peut représenter les faits d'une façon plus cohérente et avec un ordre plus facile à saisir en renonçant à cette hypothèse et en écrivant les formules des acides avec deux ou plusieurs poids de combinaison d'hydrogène substituable, dans tous les cas où cela est nécessaire, en particulier quand on peut obtenir des sels acides. Ces formules se sont trouvées confirmées dans la suite, quand s'est développée la notion de poids molaire.

La solution aqueuse de biphosphate de sodium a une réaction faiblement basique. Nous en avons déjà exposé la raison (p. 438, t. I); le second hydrogène de l'acide phosphorique est peu dissocié, et par suite les solutions des sels correspondants présentent déjà un certain degré d'hydrolyse.

Dans les laboratoires, on se sert de la solution de biphosphate pour faire entrer en réaction l'ion phosphorique. Par suite de ce qui vient d'être dit sur la dissociation de l'acide phosphorique, la solution de ce sel contient surtout de l'ion HPO_4'' . Si l'on veut faire agir l'ion PO_4''' , ce qui est nécessaire pour obtenir la plupart des réactions de précipitation, il faut encore ajouter une base dont l'hydroxyle

forme de l'eau en s'unissant à l'hydrogène de l'ion HPO_4'' et transforme cet ion en ion PO_4''' . Dans la solution même, c'est seulement une faible partie du sel qui subit cette transformation; mais comme le précipité solide en se formant retire constamment de l'ion PO_4''' de la solution, il doit à chaque instant s'en former des quantités nouvelles pour rétablir l'équilibre chimique dans la solution, et le but qu'on se propose est ainsi réalisé. C'est ordinairement l'ammoniaque que l'on ajoute comme base, parce que l'ammoniaque en excès ne gêne pas, tandis qu'un excès de soude ou de potasse est quelquefois nuisible.

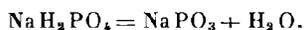
En faisant évaporer une solution de phosphate de sodium ordinaire, après avoir ajouté la quantité de soude nécessaire d'après l'équation



on obtient le *triphosphate de sodium*, sel qui cristallise en octaèdres hydratés, et dont la solution aqueuse a une réaction fortement basique. En ajoutant au biphosphate de l'acide phosphorique suivant l'équation



puis en évaporant, on obtient le *monophosphate de sodium*, qui cristallise sous deux formes distinctes, contenant chacune 1 H_2O . Ce sel, sous l'action de la chaleur, donne *le sel de sodium de l'acide métaphosphorique* :



Les sels de sodium des acides pyro- et métaphosphoriques sont les sels les plus connus de ces anions. Le pyrophosphate est peu employé (il sert quelquefois en médecine); le métaphosphate, au contraire, est un réactif très employé en analyse qualitative. On l'obtient, par l'action de la chaleur sur le monophosphate de sodium, à l'état de masse vitreuse, qui ne cristallise pas, même si on la dissout et si l'on évapore la solution; cette substance a la propriété de dissoudre à la température du rouge, avec des colorations caractéristiques, un grand nombre d'oxydes métalliques. Pour s'en servir, on en fait fondre une petite quantité sur une boucle en fil de platine; on a ainsi une sorte de perle à laquelle on ajoute la substance à étudier. Les divers métaux lourds, en particulier, donnent des colorations caractéristiques dans les perles de « sel de phosphore ».

Le **silicate de sodium** est tout à fait analogue au silicate de potassium; on l'emploie sous le nom de *verre soluble à la soude* (p. 40, t. II).

Il se trouve dans la nature, mélangé à d'autres silicates (*albite*, etc.); on fabrique aussi industriellement des mélanges analogues : ainsi le *verre* ordinaire est un mélange de silicates de sodium et de calcium.

Borate de sodium. — Le plus connu et le plus employé de tous les sels de l'acide borique est un composé qu'il forme avec le sodium. On l'appelle *borax*; sa formule est $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; c'est donc le sel de sodium de l'acide tétraborique $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, que l'on peut se représenter comme dérivant de quatre poids de combinaison de l'acide orthoborique par perte de $5\text{H}_2\text{O}$ ($4\text{H}_3\text{BO}_3 - 5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Le borax n'est pas très soluble dans l'eau; il cristallise avec $10\text{H}_2\text{O}$ à basse température, et avec $5\text{H}_2\text{O}$ au-dessus de 56° . La forme la plus hydratée est le *borax prismatique*; la moins hydratée est *octaédrique*. Ces deux formes ont entre elles des relations analogues aux relations du sel de Glauber avec le sulfate anhydre de sodium (p. 65, t. II); cependant le borax octaédrique s'obtient facilement dans le domaine des températures inférieures à 56° , dans lequel il est instable, pourvu qu'on évite la présence de germes de borax prismatique.

Quand on chauffe le borax, il perd son eau de cristallisation et se transforme d'abord en une masse spongieuse boursoufflée, puis, à température plus élevée, en un verre incolore qui se solidifie à l'état amorphe par refroidissement.

Le *borax vitrifié* a des propriétés analogues au métaphosphate de sodium : il dissout certains oxydes métalliques avec des couleurs caractéristiques, et on l'emploie également en analyse qualitative. Mais avec le borax, le point de fusion est sensiblement plus élevé, et certaines des couleurs sont différentes; aussi faut-il distinguer les réactions obtenues avec les *perles de borax* de celles que donnent les perles phosphoriques. C'est sur cette propriété de dissoudre les oxydes métalliques que repose l'emploi du borax pour les *soudures*. L'opération de la soudure consiste à unir deux morceaux de métal en les ajustant l'un contre l'autre et en remplissant la jointure d'un autre métal en fusion. Pour que la soudure soit solide il faut que le métal liquide *mouille* les deux surfaces qu'il s'agit d'unir; mais à cela s'opposent les couches d'oxydes dont se recouvrent à la chaleur la plupart des métaux. Le borax, en fondant, recouvre le métal et s'oppose à l'accès de l'oxygène de l'air; en même temps, il dissout l'oxyde déjà formé et permet au métal liquide de mouiller les deux surfaces, de les « souder ». Le borax est employé avec la soudure peu fusible (*soudure dure*), qui est un mélange de cuivre, de zinc et d'argent;

avec la *soudure tendre* (étain et plomb), on emploie le chlorure de zinc, le sel ammoniac, la colophane ou l'acide stéarique, dont le mode d'action est analogue.

Acétate de sodium. — L'acétate de sodium $\text{NaC}_2\text{O}_2\text{H}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est un sel qui se dissout facilement dans l'eau et qui fond à 58° dans son eau de cristallisation; après avoir ajouté encore un peu d'eau, on peut refroidir le liquide sans qu'il cristallise. Ce liquide qui, en l'absence de « germes », se conserve pendant des années, est très commode pour instituer des expériences sur la sursaturation, car ordinairement l'air ne contient pas de germes du sel dissous, et par suite la cristallisation prétendue spontanée se produit difficilement.

On emploie souvent l'acétate de sodium dans les laboratoires. Il sert principalement en chimie analytique, lorsque l'on veut avoir des solutions qui aient bien une réaction acide et qui, pourtant, ne contiennent qu'une très faible quantité d'ion hydrogène. Ces solutions ont une grande importance parce que divers précipités que l'on produit en chimie analytique se dissolvent dans les liquides fortement acides, et au contraire sont assez peu solubles en présence des liquides faiblement acides.

Pour obtenir le résultat cherché on ajoute de l'acétate de sodium à la solution qui contient de l'ion hydrogène, par exemple de l'acide chlorhydrique, ou dans laquelle se forme de l'ion hydrogène dans la réaction que l'on se propose d'effectuer. L'ion acétique, ainsi introduit dans la solution, s'unit à la plus grande partie de l'ion hydrogène en formant de l'acide acétique non dissocié, parce que cet acide est assez faible, et il ne reste qu'une petite quantité d'ion hydrogène. Si la réaction donne naissance à de nouvelles quantités d'ion hydrogène, il se transforme de la même manière, pourvu qu'il y ait encore de l'ion acétique. Il faut donc ajouter à la solution un excès assez considérable d'acétate de sodium.

Le poids de combinaison du sodium a été déterminé en même temps que ceux de l'argent et du chlore (p. 265, t. I) : on a mesuré la quantité d'argent nécessaire pour transformer en chlorure d'argent une quantité déterminée de chlorure de sodium, en d'autres termes, la quantité de chlorure d'argent qu'on obtient avec une quantité donnée de chlorure de sodium. On a ainsi trouvé que $\text{Na} = 23,05$.

CHAPITRE XXII.

RUBIDIUM, CÆSIUM, LITHIUM ET AMMONIUM.

Généralités. — Aux deux métaux alcalins que l'on trouve en abondance dans la nature, le potassium et le sodium, se rattachent trois autres éléments qui y sont beaucoup moins répandus. L'un d'entre eux, le *lithium*, a un poids de combinaison plus petit que ceux du potassium et du sodium; ce poids est 7,03. Les deux autres, le *rubidium* et le *cæsium*, ont des poids de combinaison plus élevés, 85,4 et 133. Les deux derniers se rattachent exactement au potassium par leurs réactions chimiques; le lithium, au contraire, occupe dans le groupe une place isolée, et il aurait plutôt des analogies avec les éléments du groupe suivant, les métaux alcalino-terreux.

Étant donnée cette circonstance, on peut se demander pourquoi l'on ne rattache pas plutôt le lithium à ce second groupe. On ne peut répondre à cette question d'une façon complète qu'après avoir exposé tous les principes de la classification de l'ensemble des éléments chimiques. Pour le moment, nous indiquerons seulement une raison, c'est que le lithium forme, comme les métaux alcalins, un cation *monovalent*, tandis que les cations que forment les métaux alcalino-terreux sont tous *bivalents*. La chaleur spécifique du lithium et d'autres faits encore concordent à faire ranger le lithium dans le groupe des métaux alcalins. On verra d'ailleurs que des divergences comme celles que présente le lithium s'observent dans plusieurs autres groupes et d'une façon régulière.

Enfin, on a placé dans ce Chapitre l'étude de l'*ammonium* (p. 406, t. I), parce qu'il forme un cation monovalent, analogue par beaucoup de côtés à l'ion potassium.

Rubidium et cæsium. — Lorsque Bunsen et Kirchhoff eurent établi les principes de l'*analyse spectrale* (1860), Bunsen entreprit d'ap-

pliquer cette nouvelle méthode de recherches à diverses matières, et trouva, en effet, dans les eaux mères de Durkheim de nouvelles lignes spectrales qui n'appartenaient à aucun élément connu jusqu'alors. Par une étude magistrale (1) il distingua les différentes substances correspondant à ces lignes et établit qu'il s'agissait de deux nouveaux métaux alcalins, particulièrement analogues au potassium. Il leur donna, d'après la couleur de leurs lignes les plus marquées, les noms de *rubidium* (rouge) et de *cæsium* (bleu).

Dans la suite, ces deux éléments ont été rencontrés souvent, mais toujours en quantités très faibles. Le rubidium se trouve surtout dans les eaux mères de Stassfurt, qui servent à la fabrication des sels de potassium; il s'y dépose à l'état de sulfate double d'aluminium et de rubidium (alun de rubidium), sel qui est peu soluble. Les composés du cæsium sont encore aujourd'hui des produits de grande rareté.

La chimie de ces éléments, autant qu'on l'a étudiée, est absolument analogue à celle du potassium et de ses combinaisons.

Les sels correspondants de ces deux métaux sont en général isomorphes et semblables au point de vue de la solubilité. En particulier, ils forment des sels peu solubles avec les ions PtCl_6^+ , SiFl_6^+ et BF_4^+ ; leurs tartrates acides sont également peu solubles. Par suite on n'a pas de procédé de séparation à peu près rigoureuse de ces deux éléments, et l'on en est réduit à les séparer incomplètement en tirant parti de petites différences de solubilité; en répétant un grand nombre de fois cette opération, on arrive à les séparer à peu près.

De cette manière Bunsen obtint, avec un mélange de trois chlorures, préalablement additionné d'une faible quantité d'acide chloroplatinique, un précipité formé des sels moins solubles des deux éléments nouveaux, mélangés de chloroplatinate de potassium, sel plus soluble. En faisant bouillir un peu d'eau avec ce précipité, et ajoutant la solution obtenue au liquide primitif, il obtint un sel de platine de moins en moins soluble, et réussit à le débarrasser à peu près de tout le potassium. Il sépara ensuite le rubidium et le cæsium en traitant par l'alcool leurs carbonates ou leurs hydrates.

Le *rubidium métallique*, qu'on obtient en distillant avec du magnésium l'hydrate de rubidium, a pour densité 1,5; il fond à 38° et il est très mou à la température ordinaire. Il s'évapore aisément, s'enflamme spontanément à l'air humide, et de même dans l'oxygène

(1) Bunsen s'était servi de 240^{gr} d'eaux mères, correspondant à 44 200^{gr} de matières premières et en avait retiré 9^{gr} de chlorure de rubidium et 7^{gr} de chlorure de cæsium.

sec. Il se dissout dans le mercure en donnant un amalgame qui se comporte comme l'amalgame de potassium.

Le rubidium brûle dans l'oxygène en donnant un bioxyde RbO_2 de couleur sombre, qui se dissout dans l'eau en donnant de l'hydrate de rubidium; en même temps il se forme du peroxyde d'hydrogène et de l'oxygène. On obtient l'hydrate de rubidium par le sulfate, en précipitant l'ion sulfurique par l'hydrate de baryum.

Sur les divers sels de rubidium il n'y a rien de particulier à noter.

Le rubidium et le cæsium présentent une particularité que le potassium ne possède pas à un degré appréciable : c'est l'aptitude à former avec les halogènes des composés qui contiennent trois ou cinq poids de combinaison de ces éléments pour un poids de combinaison du métal, de telle sorte que ces deux métaux y sont trivalents ou pentavalents. Ces composés se forment avec une facilité particulière, quand il y entre du brome ou de l'iode. On les obtient à l'état de précipités cristallins, peu solubles, brillants, de teinte variant du jaune au brun, en mélangeant, aux solutions de bromure ou d'iode de rubidium, l'élément halogène libre correspondant.

L'existence de ces composés établit une analogie entre ces deux métaux et deux métaux lourds, le thallium et l'or (*voir* ces métaux), qu'on a rapprochés à d'autres points de vue encore des métaux alcalins. On obtient ces combinaisons beaucoup plus facilement avec le *cæsium* qu'avec le rubidium.

Le *cæsium métallique* fond dès 26° ; il est encore plus volatil que le rubidium.

Lithium. — Les composés du lithium ont été distingués par Arfvedson (1817) de ceux des autres métaux alcalins. C'est seulement en 1855 que Bunsen et Matthiessen ont obtenu le lithium métallique en électrolysant son chlorure.

Le lithium métallique est la plus légère de toutes les substances solides; sa densité est égale à 0,59; il flotte à la surface du pétrole. C'est un métal blanc comme l'argent, assez tenace, il ne fond qu'à 180° et n'est pas encore volatilisé à la température du rouge. Quand on le chauffe en présence de l'air, il ne s'enflamme que bien au-dessus de 200° , et brûle alors avec une lumière blanche très éclairante analogue à celle du magnésium. L'eau est décomposée par le lithium avec formation d'hydrate et dégagement d'hydrogène; la réaction est beaucoup moins vive qu'avec les autres métaux alcalins.

Le lithium forme, comme les autres métaux alcalins, un ion monovalent, incolore; cet ion Li^+ peut se combiner avec tous les anions en

formant des sels. Il diffère des ions des autres métaux alcalins par sa propriété de former différents sels *peu solubles* que nous allons étudier dans un instant. Il n'existe pas d'autre ion du lithium que cet ion monovalent Li^+ .

Hydrate de lithium. — La manière la plus simple d'obtenir ce produit consiste à décomposer le sulfate de lithium par l'hydrate de baryum. Lorsqu'on évapore fortement la solution, l'hydrate LiOH se dépose en une masse incolore, qui se dissout dans l'eau facilement, mais en moins grande quantité que la soude ou la potasse, et qui d'ailleurs n'est pas déliquescente à l'air. Sa solution a néanmoins essentiellement les mêmes propriétés que la solution de soude ou de potasse, car l'hydrate de lithium est à peu près aussi dissocié que les autres alcalis en ses ions Li^+ et OH^- .

Les combinaisons que forme le lithium avec le chlore, le brome et l'iode sont extrêmement solubles. Elles sont déliquescentes à l'air, car la tension de vapeur de leurs solutions saturées est plus petite que la valeur moyenne de la tension de la vapeur d'eau dans l'air. Elles sont solubles dans l'alcool et dans un mélange d'alcool et d'éther. Comme les chlorures des autres métaux alcalins sont à peu près insolubles dans ce mélange, on se sert de cette propriété pour séparer le lithium de ces métaux.

Le *fluorure de lithium*, au contraire, est un sel très peu soluble dans l'eau. Le *sulfate* et le *nitrate* de lithium se dissolvent aisément dans l'eau.

Carbonate de lithium. — Le carbonate de lithium Li_2CO_3 est peu soluble dans l'eau : 100 parties d'eau dissolvent seulement 1 partie de ce sel. Le bicarbonate de lithium est beaucoup plus soluble, aussi arrive-t-on à dissoudre plus de 5 parties de carbonate normal dans 100 parties d'eau, si l'on fait arriver dans la solution de l'anhydride carbonique. Si l'on chauffe cette solution, le carbonate normal peu soluble se dépose de nouveau en même temps que l'anhydride carbonique se dégage. On peut tirer très bon parti de ces faits pour préparer les composés du lithium à l'état pur. Le lithium s'oppose par là d'une manière frappante aux autres métaux alcalins, dont les carbonates sont beaucoup plus solubles que les bicarbonates. Les métaux alcalino-terreux, au contraire, se comportent à cet égard comme le lithium.

Le **phosphate normal de lithium** Li_3PO_4 s'obtient en traitant les solutions qui contiennent de l'ion lithium par le phosphate de so-

dium et l'ammoniaque (p. 79, t. II). Il forme un précipité blanc, cristallin, très peu soluble dans l'eau (1 partie dans 2500 parties d'eau), et qui est moins soluble encore en présence de l'ion phosphorique. On se sert de cette réaction pour reconnaître et séparer le lithium.

Un autre phénomène, qui permet de caractériser aisément le lithium, est la *coloration rouge* qu'il donne à la *flamme du bec Bunsen*. Au spectroscope, la flamme du lithium se résout en une raie rouge et une raie jaune; cette dernière est à côté de la raie du sodium vers la fin de la partie rouge du spectre.

Grâce à cette réaction très sensible, on peut établir que le lithium est un élément très répandu, quoiqu'il ne se trouve nulle part en grande quantité. Ainsi la cendre de tabac contient généralement du lithium; si, après l'avoir humectée d'acide chlorhydrique, on la porte dans la flamme du bec Bunsen, il est facile d'y constater la ligne rouge du lithium.

Le lithium métallique se combine très facilement avec l'azote en prenant de l'azoture de lithium NLi_3 , qui se transforme sous l'action de l'eau en hydrate de lithium et ammoniaque. Avec l'hydrogène, le lithium donne un hydrure LiH .

Ammonium. — En parlant de l'ammoniaque (p. 406, t. I), nous avons déjà indiqué que cette substance se combine avec l'eau en formant un hydrate qui se rapproche à beaucoup d'égards des hydrates des métaux alcalins. Cet hydrate répond à la formule NH_4OH ; ses ions sont l'hydroxyle et le cation complexe NH_4^+ , que l'on a appelé *ion ammonium*, pour exprimer à la fois le fait qu'il dérive de l'ammoniaque, et son analogie avec le potassium et le sodium.

En effet, on constate l'existence de l'ion ammonium dans un grand nombre de sels qui contiennent avec ce cation les anions les plus divers. Non seulement ces sels sont analogues aux sels du potassium par leur formule, dans laquelle l'ammonium joue un rôle semblable à celui du potassium, mais dans les deux séries de sels l'isomorphisme est presque complet et les caractères de solubilité sont très voisins; l'analogie du potassium et de l'ammonium est donc aussi grande que celle du chlore et du brome, ou celle du potassium et du rubidium.

En présence de cette analogie, on doit se demander si, à part l'ion ammonium, il n'existe pas aussi un « métal » ammonium, correspondant au potassium métallique. La réponse de l'expérience n'est pas absolument affirmative. Lorsqu'on essaye de préparer l'ammonium à

l'état métallique, par exemple en faisant agir du potassium métallique sur des sels d'ammonium, on obtient non pas une combinaison de formule NH_4 , mais les produits de sa décomposition 2NH_3 et H_2 . Le même résultat se produit lorsqu'on cherche à décomposer au moyen du courant électrique un sel d'ammonium solide ou dissous. Dans un seul cas particulier, on réussit à saisir l'ammonium au moins d'une façon momentanée, c'est lorsqu'on emploie comme électrode du mercure métallique. Le mercure prend alors des propriétés analogues à celles d'une solution diluée de potassium ou de sodium dans du mercure; et actuellement on n'a pas de raison importante pour mettre en doute l'existence réelle d'un *amalgame d'ammonium*. D'ailleurs, cet amalgame est toujours peu riche en ammonium, car, même à l'état d'amalgame, l'ammonium se décompose en ammoniac et hydrogène, et son existence n'est jamais que passagère.

Par suite de cette décomposition, il se forme du gaz au sein du mercure, qui passe ainsi à un état spongieux particulier. Il est très facile d'obtenir cet amalgame d'ammonium : il suffit de verser sur une goutte de mercure assez grande une solution concentrée d'un sel quelconque d'ammonium et de faire arriver, au moyen d'un fil de platine plongé dans cette solution, un courant électrique jusqu'au mercure, qui agit alors comme cathode. Le courant d'un accumulateur suffit à l'opération. On voit aussitôt le mercure gonfler et se transformer en une masse grisâtre, mi-solide, qui n'est autre chose qu'une sorte de mousse formée de bulles très petites.

On obtient le même produit d'une manière encore plus simple, en versant sur de l'amalgame de sodium une solution concentrée d'un sel d'ammonium. Le sodium métallique passe à l'état d'ion sodium, et l'ion ammonium se transforme en ammonium « métallique », ou plutôt en produits de décomposition de l'ammonium.

Le fait que l'ammonium obtenu est soluble dans le mercure prouve bien qu'il a, dans une certaine mesure, le caractère d'un métal, car aucune substance en dehors des métaux ne présente une solubilité mesurable dans le mercure. Outre cette propriété, on ne sait rien de l'ammonium, sinon qu'au point de vue électrique il se rapproche des métaux alcalins : sa place dans la « série des tensions » (*voir plus loin*) est immédiatement voisine de celle de ces métaux,

L'ion ammonium, comme nous l'avons indiqué, est très analogue à l'ion potassium. Lui aussi il est incolore, et il forme également des sels peu solubles avec l'acide tartrique et l'acide chloroplatinique, réactifs qui servent à précipiter l'ion potassium. On peut le distin-

guer de l'ion potassium par la facilité avec laquelle son hydrate se transforme en ammoniaque, composé volatil.

Hydrate d'ammonium. — Cet hydrate NH_4OH n'est connu qu'en solution, car, lorsqu'on cherche à l'isoler par évaporation de l'eau, il se décompose en eau et ammoniaque. Toute solution aqueuse d'ammoniaque contient certainement une partie du gaz dissous à l'état d'hydrate d'ammonium, et cet hydrate lui-même est partiellement dissocié en ses ions NH_4^+ et OH^- . On peut déterminer, en mesurant la conductibilité électrique, quelle portion de l'ammoniaque totale est passée à l'état d'ions. Mais ce qu'on n'a pu déterminer jusqu'à présent, c'est le rapport, dans la solution, entre l'hydrate d'ammonium NH_4OH *non dissocié* et son anhydride, l'ammoniaque NH_3 . Le fait que la solution a une odeur prouve bien qu'elle contient une quantité appréciable d'ammoniaque non combinée, car l'ammoniaque seule existe à l'état gazeux, et non l'hydrate d'ammonium; mais on ignore encore à combien s'élève la quantité d'ammoniaque libre.

La dissociation électrolytique de la solution aqueuse d'ammoniaque est beaucoup plus faible que celle d'une solution équivalente de potasse et de soude; et, par suite, la force de l'ammoniaque considérée comme base est beaucoup moindre que celle des hydrates alcalins. Dans une solution ammoniacale contenant 1^{mol} par 10^1 , la concentration de l'ion hydroxyle est seulement égale aux $\frac{1}{1000}$ de sa concentration dans une solution équivalente de potasse; pour 100^1 elle est seulement des $\frac{1}{1000}$. En conséquence, l'action basique d'une solution ammoniacale est beaucoup plus faible que celle d'une solution de potasse, et l'on emploie la solution ammoniacale lorsqu'il est important que l'action soit faible. La concentration de l'hydroxyle est encore plus faible lorsque la solution contient en outre une grande quantité d'ion ammonium à l'état de sel d'ammonium. En effet, la concentration totale de l'ammoniaque étant donnée, le produit de la concentration de l'ion ammonium et de celle de l'ion hydroxyle doit avoir une valeur déterminée et par suite le second facteur doit être d'autant plus petit que le premier facteur est plus grand. Il en est de même ici que pour l'ion hydrogène de l'acide acétique (p. 81, t. II).

A cette faible dissociation, se rattache le fait qu'une solution aqueuse d'ammoniaque, bien qu'elle contienne de l'hydrate d'ammonium et de ses ions, peut être débarrassée de tout son ammoniaque par ébullition.

Cette particularité sert à reconnaître et à doser l'ammonium dans ses sels. On chauffe ses sels avec une base forte en excès : l'hydroxyle

de cette base réagit avec l'ammonium, il se forme de l'eau et de l'ammoniaque, et à la chaleur cet ammoniaque se volatilise. Si l'on se propose seulement de reconnaître l'ammonium, il suffit de tenir au-dessus du liquide chauffé un papier humide de tournesol rouge; l'ammoniaque donne à ce papier la couleur bleue. On reconnaît également l'ammoniaque avec une baguette de verre humecté d'acide chlorhydrique concentré (p. 407, t. I). S'il s'agit de mesurer la quantité d'ammoniaque, on distille le liquide en plaçant dans le réfrigérant une quantité déterminée d'un acide de concentration connue, et, lorsque la distillation est terminée, on détermine, en titrant avec une solution de baryte, la quantité d'acide qui n'a pas été neutralisée par l'ammoniaque (p. 221, t. I).

Chlorure d'ammonium. — Le plus connu des sels d'ammonium est le chlorure d'ammonium ou *sel ammoniac* NH_4Cl . C'est un sel blanc qui se dissout bien dans l'eau; il cristallise dans le système cubique, mais il a une tendance particulière à imiter les formes des autres systèmes. Aux environs de 450° , il se volatilise sans fondre, en formant des vapeurs incolores. Ces vapeurs ne sont du reste pas formées de chlorure d'ammonium, mais d'un mélange de gaz chlorhydrique et d'ammoniaque. C'est ce que démontre leur densité, qui ne correspond pas au poids molaire du chlorure d'ammonium (53,5), mais à la moitié de sa valeur. En se servant de la *diffusion* (p. 110 et 342, t. I), il est facile d'établir que la vapeur en question est bien un mélange; l'ammoniaque, qui est le plus léger, traverse une paroi poreuse beaucoup plus vite que le gaz chlorhydrique; par suite, la partie du mélange qui a traversé la paroi a une réaction basique, alors que celle qui est restée en deçà est acide.

La décomposition ne se produit rapidement que si le chlorure d'ammonium contient des traces d'eau. Lorsque le sel a été desséché avec soin, il se décompose si lentement qu'il est possible de déterminer la densité propre qu'il présente avant de se décomposer. On a affaire ici à une accélération catalytique de la réaction par la vapeur d'eau: en effet la réaction inverse, la formation du chlorure d'ammonium par union du gaz chlorhydrique et de l'ammoniaque, elle aussi n'est rapide qu'en présence de la vapeur d'eau. Si l'on a desséché les deux gaz avec grand soin, on peut les mélanger sans qu'il se produise de nuage de chlorure d'ammonium. Ces faits constituent un bon exemple de la loi générale d'après laquelle *un catalyseur qui accélère une certaine réaction doit accélérer aussi la réaction contraire.*

La *solution aqueuse* du chlorure d'ammonium a une réaction faiblement acide, parce que ce sel subit un commencement d'hydrolyse. Comme une petite quantité d'ion ammonium réagit avec l'hydroxyle provenant de l'eau en formant de l'eau et de l'ammoniaque, la quantité correspondante d'hydrogène est à l'état d'ion et donne à la solution une réaction acide. L'acide chlorhydrique étant un acide fort, son sel d'ammonium est faiblement hydrolysé. Mais naturellement, plus l'acide d'un sel d'ammonium est faible, plus son hydrolyse est intense. Lorsque l'on chauffe jusqu'à ébullition la solution de chlorure, une partie de l'ammoniaque qui s'est formée distille, et la réaction acide devient plus forte.

Le chlorure d'ammonium sert à divers usages dans les laboratoires et dans l'industrie. On l'emploie en *soudure* parce que le gaz chlorhydrique qu'il dégage quand on le chauffe détruit les oxydes dont les métaux à souder sont recouverts. Il sert aussi à préparer les chlorures qui se décomposent facilement sous l'action de l'eau en perdant de l'acide chlorhydrique; dans les piles électriques Leclanché, il joue le rôle de « dépolarisant ». Ces divers usages reposent, eux aussi, sur sa décomposition avec production d'acide chlorhydrique.

Le **bromure et l'iodure d'ammonium** sont employés en photographie. Le bromure est un sel blanc, analogue au chlorure d'ammonium; l'iodure est également blanc à l'état pur, mais il est difficile de l'obtenir non teinté, car il brunit très vite. La cause en est dans la légère dissociation hydrolytique qu'il subit quand, en présence de l'air, il devient humide, en d'autres termes, quand un peu d'iodure d'ammonium se dissout. L'acide iodhydrique qui se forme alors est immédiatement oxydé par l'oxygène de l'air (p. 278, t. I), il se forme de l'iode libre et la même série de réactions recommence. A l'abri de l'air et de l'eau, l'iodure d'ammonium peut se conserver.

Nitrate d'ammonium. — Nous avons déjà eu l'occasion de mentionner ce sel (p. 410, t. I) : comme la chaleur le décompose en eau et protoxyde d'azote, on s'en sert pour préparer ce composé. On le prépare lui-même en neutralisant de l'acide azotique par de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammonium, et en évaporant. Jeté sur des charbons incandescents, il déflagre. On peut lui faire faire explosion en l'employant soit isolé, soit mélangé de carbone; aussi sert-il à la fabrication de *matières explosives*. Ces explosifs s'enflamment difficilement et par suite leur emploi est sans danger. Comme la totalité du nitrate se transforme en gaz et en vapeurs, son action explosive est avantageuse; d'ailleurs le protoxyde d'azote qui en provient

dégagé, en se décomposant, une quantité de chaleur considérable (p. 396, t. I).

Le **nitrite d'ammonium** NH_4NO_2 est intéressant par la facilité avec laquelle il se décompose en eau et azote (p. 410, t. I); de ce sel lui-même, on sait seulement qu'il forme des masses cristallines, déliquescentes et se décomposant facilement.

Le **sulfate d'ammonium** $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ est isomorphe au sulfate de potassium, mais beaucoup plus soluble dans l'eau. Comme le sulfate de potassium, il forme différents sels doubles, en particulier avec les sulfates bivalents de la série du magnésium, et avec les sulfates trivalents de la série de l'aluminium. Sa solution est hydrolysée un peu plus fortement que celle du chlorure d'ammonium. Lorsqu'on chauffe du sulfate d'ammonium solide, il perd de l'ammoniaque et se transforme en sulfate acide d'ammonium NH_4HSO_4 . Cette réaction appartient à tous les sels normaux que forme l'ammonium avec des acides polybasiques.

Phosphates d'ammonium. — Des trois phosphates d'ammonium possibles, on connaît seulement les deux premiers, le monophosphate et le diphosphate : le phosphate normal se décompose si facilement en ammoniaque et diphosphate qu'il est impossible de le conserver. Ces sels ne présentent aucun intérêt particulier.

On connaît davantage le phosphate de sodium et d'ammonium $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, qu'on appelait autrefois *sel de phosphore* ou *sal microcosmicum*. On peut l'employer pour les essais au chalumeau à la place du métaphosphate de sodium (p. 79, t. II), car, sous l'action de la chaleur, il se transforme en ce sel, suivant l'équation



Comme cette décomposition s'accompagne d'un gonflement considérable, au lieu de préparer comme d'ordinaire les « perles de sel de phosphore » immédiatement avant l'essai sur le fil de platine, il est plus commode d'employer à l'essai le métaphosphate de sodium (déjà formé). L'expression *sal microcosmicum* a été appliquée à ce composé, parce qu'il prend naissance dans l'évaporation de l'urine humaine décomposée par la putréfaction : l'urine, excréation liquide des déchets de l'organisme, était considérée par les alchimistes comme un extrait du « microcosme » humain.

Carbonate d'ammonium. — Le carbonate normal d'ammonium est très instable, car il se décompose avec une extrême facilité comme les

autres sels d'ammonium des acides polybasiques. Au contraire, le carbonate acide NH_4HCO_3 est vraiment stable et n'a presque pas l'odeur de l'ammoniaque. Il cristallise par évaporation des solutions d'ammoniaque qu'on a saturées d'anhydride carbonique. Les deux sels réunis forment un sel double, le sesquicarbonate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$, qui est le principal constituant du carbonate d'ammoniaque qu'on trouve dans le commerce. Ce produit contient d'ordinaire en outre du *carbamate d'ammonium*, c'est-à-dire du sel d'ammonium de l'acide carbamique (p. 477, t. I), sel qui dérive par perte d'eau du carbonate normal



Sulfure d'ammonium. — Les deux composés que l'acide sulfhydrique peut former avec l'ammonium servent à de nombreux usages dans les laboratoires. On les prépare en faisant arriver du gaz sulfhydrique dans une solution concentrée d'ammoniaque. Si l'hydrogène sulfuré est en excès, il se forme dans la solution du sulfhydrate d'ammonium NH_4HS ; en ajoutant ensuite autant d'ammoniaque qu'il en a été employé, on obtient une solution de sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Cette solution, de même que celles des sulfures alcalins (p. 34, t. II), ne contient pas exclusivement du sulfure et de ses ions; au contraire, dans le cas présent, l'hydrolyse est encore plus prononcée, parce que ce sel est formé d'une base faible et d'un acide faible. D'ailleurs, dans les réactions qui demandent de l'ion soufre S^{2-} , l'état actuel de la solution n'a pas beaucoup d'importance, car à mesure que l'ion soufre consommé par la réaction quitte l'état dissous, il peut s'en former de nouvelles quantités.

Pour obtenir les deux sels en question à l'état solide, on met en présence de l'hydrogène sulfuré et du gaz ammoniac en proportions convenables :



et



On obtient ainsi des masses cristallines qui, par évaporation, se décomposent en leurs parties constitutives, comme le montrent les densités de leurs vapeurs. Le sulfure est extrêmement volatil; le sulfhydrate l'est moins.

On a fait, dans le cas du sulfhydrate d'ammonium, des recherches approfondies sur l'équilibre entre le sel solide et sa vapeur. En appelant a et b les concentrations de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré, c la concentration du sulfhydrate à l'état de vapeur (cette der-

nière concentration est très petite mais n'est pas nulle), on a, d'après l'équation générale de l'équilibre (p. 391, t. I), la relation

$$\frac{ab}{c} = K.$$

La concentration du sulfhydrate d'ammonium non décomposé ne dépend que de la température, car, d'après la loi de Dalton, la tension de vapeur d'une matière donnée reste la même, qu'il existe ou non d'autres substances dans le volume qu'elle occupe. Par suite, le produit ab doit, lui aussi, être constant pour chaque température donnée. Nous avons donc affaire à un équilibre absolument analogue à celui d'un sel solide avec sa solution partiellement dissociée en ions (p. 9, t. II). En fait, on a observé les divers résultats suivants :

a. Si l'espace occupé par les gaz ne contient en excès ni l'une ni l'autre des deux parties constitutives ($a = b$), il s'établit une tension de dissociation déterminée, qui dépend uniquement de la température et non du rapport des quantités de matière solide et de vapeur.

Ce résultat se déduit de l'équation, car, lorsque $a = b$, cette équation prend la forme $a^2 = Kc$, et K et c ne dépendent que de la température.

b. Si le récipient contient préalablement de l'ammoniaque ou de l'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate forme une quantité de vapeurs plus petite; des excès égaux des deux gaz ont une action égale. Ce résultat est également conforme à l'équation, car l'expression $\frac{ab}{c}$ est symétrique par rapport à a et b .

L'équilibre du sulfure d'ammonium serait représentée par une équation de la forme $\frac{a^2b}{c} = K$, puisque 2 molécules d'ammoniaque correspondent à 1 molécule d'hydrogène sulfuré. Mais la décomposition du sulfure d'ammonium a lieu de telle manière qu'il se forme non un mélange des deux gaz, mais du sulfhydrate d'ammonium solide et en même temps de l'ammoniaque libre. Par suite, les relations d'équilibre sont plus complexes et nous ne les exposerons pas ici.

La solution aqueuse de sulfure d'ammonium se teinte rapidement en jaune au contact de l'air : l'hydrogène sulfuré à l'état de dissociation hydrolytique est oxydé par l'oxygène de l'air suivant la réaction indiquée page 327, t. I, et le soufre mis en liberté se dissout dans l'excès de sulfure d'ammonium en formant des polysulfures qui correspondent aux polysulfures alcalins (p. 35, t. II). On a obtenu à

l'état solide un tétrasulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$, et un heptasulfure $(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$.

Dans les laboratoires, la solution de sulfure d'ammonium est employée pour précipiter les sulfures métalliques qui se dissolvent dans les acides libres. Nous avons donné plus haut (p. 327, t. I) la théorie de la formation de ces précipités. Les sulfures de potassium et de sodium ont la même action, mais on leur préfère le sulfure d'ammonium, parce que l'excès du sulfure d'ammonium est plus facile à expulser de la solution.

Le sulfure d'ammonium *jaune* sert à dissoudre les sulfures métalliques dont les composés plus riches en soufre se transforment en acides thioniques et peuvent alors former avec l'ammonium des combinaisons solubles. Tel est, par exemple, le sulfure d'étain. Nous entrerons dans les détails lorsque nous étudierons ces métaux.

Le sulfure d'ammonium est employé dans la préparation de certains composés du soufre, et aussi comme réducteur, surtout en chimie organique. Cette action repose sur les propriétés réductrices de l'hydrogène sulfuré (p. 327, t. I).

Le sulfure d'ammonium a l'avantage qu'on peut l'employer à l'état beaucoup plus concentré que l'hydrogène sulfuré, qui est peu soluble. L'hydrogène est consommé par la réaction; le soufre se précipite et l'ammoniaque est mis en liberté. Si l'on veut alors poursuivre la réduction, on peut introduire de nouveau de l'hydrogène sulfuré.



CHAPITRE XXIII.

CALCIUM.

Généralités sur les métaux alcalino-terreux. — Les métaux de ce groupe se distinguent des métaux alcalins principalement en ce qu'ils ne peuvent former que des *cations bivalents*. En effet, pour prendre le calcium comme exemple, la quantité d'ion calcium qui peut s'unir avec une quantité donnée d'ion chlore abaisse le point de congélation de la solution aqueuse, non pas autant, mais deux fois moins que l'ion chlore. Par conséquent, un poids molaire d'ion calcium se combine non pas avec *un*, mais avec *deux* poids molaires d'ion chlore; le calcium doit donc être considéré comme bivalent.

Comme il est impossible de faire agir isolément les différents ions, le résultat que nous venons d'indiquer a été obtenu d'une façon indirecte. Si l'on a deux solutions très diluées, l'une de chlorure de potassium, l'autre de chlorure de calcium, telles que la concentration de l'ion chlore soit la même dans les deux, et que l'on détermine les points de congélation, on trouve des abaissements non pas égaux, mais dans le rapport de 4 à 3. Comme dans le cas du chlorure de potassium, les deux ions contribuent autant l'un que l'autre à l'abaissement (¹), la part qui revient à l'ion chlore est égale à 2; elle est la même dans le cas du chlorure de calcium, et, par conséquent, la part de l'ion calcium est égale à 1; il agit donc deux fois moins que l'ion potassium. On tire de ce fait la conclusion que nous venons d'indiquer.

Les deux groupes de métaux diffèrent aussi, quoique d'une manière moins essentielle, au point de vue de la *solubilité* de leurs sels. Ainsi, en particulier, les carbonates et les phosphates normaux des métaux

(¹) Cette égalité est démontrée par le fait que 1^{mol} (74,5,6) de chlorure de potassium abaisse le point de congélation deux fois plus que 1^{mol} d'une matière non dissociée.

alcalino-terreux sont très peu solubles dans l'eau, tandis que les métaux alcalins forment en général des sels très solubles avec ces deux ions acides et toute une série d'ions analogues. Nous avons d'ailleurs fait remarquer qu'à cet égard le lithium forme transition.

Les métaux alcalino-terreux sont moins sensibles que les métaux alcalins à l'action de l'oxygène libre et des composés oxygénés; ils sont aussi beaucoup moins fusibles et moins faciles à volatiliser. Ici encore on observe la même gradation : la tendance à se combiner avec l'oxygène et à former des ions est moindre chez les éléments dont le poids de combinaison est faible, et augmente nettement avec le poids de combinaison. Les hydrates des métaux alcalino-terreux sont peu solubles dans l'eau, mais une fois en solution ils sont aussi dissociés que les hydrates alcalins.

Calcium. — Les composés du calcium sont extrêmement répandus sur la surface terrestre et en constituent un des éléments les plus abondants. De tous ces composés le carbonate est le plus fréquent; de plus, il est bien rare que les silicates de l'écorce terrestre ne contiennent pas du calcium. Enfin, cet élément se retrouve dans les organismes, où il joue des rôles très divers.

Le *calcium métallique* n'a été obtenu à l'état pur que relativement tard. Au commencement du XIX^e siècle, Davy et Berzélius cherchèrent à le préparer en chassant par distillation le mercure de son amalgame obtenu par électrolyse; mais le produit qu'ils obtinrent n'était pas assez pur pour permettre de déterminer les propriétés du métal. Des recherches plus récentes de divers savants ne fournirent pas non plus de métal pur, car elles donnèrent sur les propriétés du calcium des renseignements contradictoires. Dans des recherches toutes récentes, on a obtenu le calcium en décomposant l'iodure de calcium par du sodium; une fois l'excès de sodium enlevé, il reste du calcium cristallisé; c'est un métal blanc, et non jaune comme on l'avait indiqué auparavant; sa densité est 1,83; en le faisant fondre dans le vide à 760°, on le rend facile à couper, il est cependant moins mou que le potassium. Il est insensible à l'action de l'oxygène, du chlore, du brome et de l'iode à la température ordinaire, et ne se combine avec eux que sous l'action de la chaleur. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il brûle en s'unissant à la fois à l'oxygène et à l'azote. L'eau attaque le calcium lentement, les acides dilués l'attaquent rapidement.

Ion calcium. — Le calcium ne forme qu'une seule espèce d'ions, l'ion bivalent Ca^{++} . La chaleur de formation de cet ion à partir du métal est égale à 458^{kJ}. Lorsque l'on calcule en se servant de ce

nombre les chaleurs de formation des sels de calcium dissous, il ne faut pas oublier que les chaleurs de formation des ions *monovalents* doivent être comptées *deux fois*.

Les solutions qui contiennent de l'ion calcium n'ont pas de propriétés qui frappent au premier abord; en particulier elles n'ont pas de couleur, à moins qu'elles ne contiennent, outre le calcium, des matières colorées. Il existe un assez grand nombre de sels de calcium peu solubles; à ces sels correspondent un nombre égal de réactifs permettant de précipiter le calcium. Deux de ces agents de précipitation sont particulièrement intéressants pour nous: l'ion carbonique CO_3 et l'ion oxalique C_2O_4 . Ce dernier, en particulier, est un réactif spécifique de l'ion calcium; il forme avec lui de l'oxalate de calcium, sel très peu soluble qui se dépose à l'état de fin précipité blanc dès que les deux ions se trouvent en présence dans une solution.

On ne connaît pas d'ions composés (« complexes ») dont le calcium fasse partie; par conséquent, quand une solution aqueuse contient du calcium, elle contient de l'ion calcium.

Hydrate et oxyde de calcium. — Le calcium, formant des ions bivalents, se combine avec deux poids de combinaison d'hydroxyle pour former l'hydrate de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ce composé, qu'on appelle couramment *chaux* ou *chaux éteinte*, est une poudre blanche, qui est très peu soluble dans l'eau. Un litre d'eau dissout en chiffres ronds 2 grammes de chaux. La solubilité diminue quand la température s'élève: par suite, une solution d'hydrate de calcium (on appelle cette solution *eau de chaux*), saturée à la température ordinaire, se trouble nettement lorsqu'on la chauffe jusqu'à sa température d'ébullition. Cette propriété s'accorde bien avec le fait que la dissolution l'hydrate de calcium dans l'eau s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

La solution aqueuse donne, avec les matières colorantes végétales, comme le tournesol, etc., les réactions basiques de l'ion hydroxyle. Par l'examen de la conductibilité électrique, on trouve que la dissociation électrolytique de l'hydrate dissous est à peu près complète; en ce sens, la chaux est une base forte. Mais comme elle ne permet d'obtenir qu'une faible concentration de l'ion hydroxyle, correspondant à sa faible solubilité, on se sert de l'eau de chaux en médecine et dans les laboratoires lorsqu'on veut produire des actions basiques faibles.

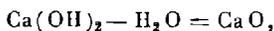
En présence de l'air l'eau de chaux se recouvre d'une mince pellicule de carbonate de calcium, sel très peu soluble dans l'eau.

Lorsqu'on fait arriver dans de l'eau de chaux limpide un gaz qui contient de l'anhydride carbonique même en quantité très faible, l'eau de chaux se trouble aussitôt parce qu'il se dépose du carbonate. Aussi sert-elle de réactif pour caractériser l'anhydride carbonique et les carbonates.

Pour préparer de l'eau de chaux, on noie dans l'eau une quantité quelconque de chaux, et on laisse reposer le mélange dans un flacon fermé jusqu'à ce que l'excès de chaux se soit déposé au fond. Le liquide ainsi obtenu doit être employé immédiatement. Il est inutile de filtrer, car, aussitôt que le liquide est à l'air, il absorbe une quantité d'anhydride carbonique suffisante pour le rendre trouble, et perd ainsi une quantité indéterminée de chaux.

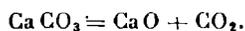
Comme la chaux est peu soluble, on l'emploie souvent en suspension, en la mélangeant à l'eau par des procédés mécaniques. Le mélange ainsi obtenu est appelé *lait de chaux*. Comme la chaux est de beaucoup la moins chère de toutes les bases fortes, on l'emploie dans les industries chimiques toutes les fois que l'on a besoin d'une base forte et que les propriétés de l'hydrate de calcium ou des composés qui en dérivent en rendent l'usage possible à un degré quelconque.

L'hydrate de calcium se prépare uniquement au moyen de l'*oxyde de calcium*, qu'on obtient lui-même en chauffant du carbonate de calcium : comme l'hydrate de calcium contient deux poids de combinaison d'hydrogène, il se transforme en anhydride avec une facilité relativement assez grande, de même qu'un grand nombre d'acides dibasiques donnent des anhydrides plus facilement que les acides monobasiques. A la température du rouge, l'hydrate de calcium se transforme par perte d'eau en protoxyde de calcium :



et inversement cet oxyde se transforme facilement, par fixation d'eau, en hydrate de calcium.

La préparation de l'oxyde de calcium (*chaux calcinée*, *chaux vive*) repose, comme nous l'avons indiqué, sur la décomposition à chaud du carbonate de calcium. Ce sel se scinde en protoxyde de calcium et en anhydride carbonique :



Nous expliquerons plus tard les circonstances secondaires de cette décomposition qui sont très intéressantes.

La chaux vive ainsi obtenue forme des morceaux irréguliers qui présentent, avec des dimensions réduites, la forme des pierres cal-

caires dont ils proviennent. Elle est ordinairement de couleur brune ou grise, mais cette couleur provient des impuretés : lorsqu'on emploie du carbonate de calcium pur, par exemple du marbre blanc, la chaux vive obtenue est également blanche.

Au contact de l'air la chaux se désagrège en fixant de l'eau et de l'anhydride carbonique, et forme une poussière blanche, mélange d'hydrate et de carbonate de calcium; en même temps, son volume augmente d'une quantité très notable. Si l'on met en présence, à froid, de l'eau et de la chaux calcinée, il ne se produit en apparence aucune réaction, mais peu à peu la masse s'échauffe, puis les deux substances se combinent brusquement en formant de l'hydrate avec un dégagement de chaleur considérable. C'est ce que l'on appelle *éteindre* la chaux; à moins que l'on ait pris une quantité d'eau trop grande, la chaleur dégagée suffit à vaporiser l'eau en excès, et l'on obtient, avec une augmentation de volume considérable, une poudre sèche, blanche comme la neige, d'hydrate de calcium. Lorsqu'on se propose d'employer aussitôt l'hydrate de calcium, on met de l'eau en plus grande quantité, et l'on obtient une bouillie pâteuse et blanche, qui contient la chaux dans un état de subdivision extrêmement fine, particulièrement approprié à ses usages ultérieurs.

La chaux calcinée ou chaux vive résiste très bien à la chaleur : elle ne fond que vers 3000°. On l'emploie pour cette raison dans les appareils qui doivent supporter de hautes températures, en particulier pour faire fondre du platine au chalumeau oxyhydrique. Chauffée jusqu'aux environs de 2000°, la chaux calcinée donne une lumière blanche très vive. L'éclairage au chalumeau oxyhydrique a été très important autrefois, mais il a perdu beaucoup de son intérêt depuis qu'on peut obtenir très facilement une lumière électrique très intense.

Chaux sodée. — La chaux sodée est un produit très employé en chimie pour fixer l'anhydride carbonique dans les analyses et pour divers autres usages. Ce n'est pas un composé chimique, mais un mélange mécanique, que l'on obtient en éteignant de la chaux calcinée avec une solution de soude et en desséchant la bouillie ainsi obtenue. La forme la meilleure de la chaux sodée est celle de grains assez gros; on la trouve sous cette forme dans le commerce. En fixant de l'anhydride carbonique, elle met de l'eau en liberté. On dispose d'habitude la chaux sodée dans des tubes en U, et l'on place à l'extrémité par laquelle sortent les gaz une couche de chlorure de calcium, pour retenir l'eau qui se dégage.

Carbonate de calcium. — Comme nous l'avons déjà indiqué, le carbonate de calcium est de tous les sels de ce métal le plus répandu et par suite le plus important. Sous différentes formes : pierre à chaux, marbre, craie, etc., il constitue de grands massifs de montagnes, dont la masse augmente de plus en plus par suite des phénomènes chimiques dont la surface terrestre est le siège.

Le carbonate de calcium naturel possède deux états cristallins distincts, dont les formes pures portent le nom d'*aragonite* et de *spath*. La densité du spath est 2,71; il cristallise dans le système rhomboédrique, généralement en rhomboèdres. L'aragonite, dont la densité est 2,94, cristallise en prismes rhombiques.

C'est au commencement du XIX^e siècle que l'on trouva par l'analyse quantitative, procédé alors tout nouveau, que ces deux minéraux bien connus étaient de composition identique. Ce fait était en contradiction avec la proposition alors admise d'après laquelle à des formes diverses correspondraient toujours des compositions chimiques diverses. On crut trouver une explication dans le fait que l'aragonite contient du strontium, dont le carbonate cristallise suivant les mêmes formes que l'aragonite, mais cette explication fut bientôt abandonnée, car on découvrit des aragonites où l'on ne pouvait déceler aucune trace de strontium. Plus tard, on établit qu'un certain nombre de substances, et tout spécialement le soufre (p. 301, t. I), peuvent présenter des formes variées de composition identique; c'est seulement alors que Mitscherlich introduisit la notion de polymorphisme et expliqua les lois de ce phénomène.

Le spath et l'aragonite sont monotropes (p. 304, t. I) l'un par rapport à l'autre; le spath est la forme stable, l'aragonite est la forme instable. En effet, lorsque l'on chauffe l'aragonite, aux environs de 300°, elle se transforme spontanément en spath : elle se gonfle et se désagrège en formant une poussière analogue à du sable, et qui a la densité du spath. Le même fait résulte d'ailleurs de ce que l'aragonite est plus soluble que le spath.

Pour déterminer des solubilités aussi faibles que celles des deux formes du carbonate de calcium, on mesure les conductibilités électriques. Si l'on prend une eau aussi pure que possible et qu'on la mette en contact avec ces substances, sa conductibilité électrique augmente; l'augmentation est de 15 pour 100 plus forte avec l'aragonite qu'avec le spath.

Outre ces deux formes cristallines, le carbonate de calcium possède un état amorphe, qu'on obtient toujours d'abord lorsqu'on produit dans une solution un précipité de carbonate de calcium.

Cette forme est la plus instable, et par suite aussi la plus soluble; elle est assez soluble pour donner avec le tournesol une réaction basique. A température élevée, elle se transforme en aragonite qui passe avec une extrême lenteur à l'état de spath. A basse température, le carbonate amorphe se transforme directement en spath. Par suite, quand on a obtenu du carbonate de calcium soit comme précipité dans une analyse, soit dans une préparation, il faut le laisser reposer un certain temps, de préférence à la chaleur, pour que le sel amorphe soluble se transforme en sel cristallisé peu soluble.

Le plus pur des spaths naturels se trouve principalement en Islande; on l'appelle aussi « spath double », parce que les grands cristaux transparents de spath réfractent la lumière de la façon propre aux cristaux à un axe et, par suite, font voir les objets doubles. En raison de cette propriété; on les emploie dans un grand nombre d'instruments d'optique; en particulier, c'est avec du spath que l'on fait les nicols qui servent à produire de la lumière polarisée.

Le *marbre* et la *Pierre à chaux* sont des formes de spath moins pures et se présentent en cristaux plus petits; tous deux sont formés de concrétions de petits cristaux de spath. Enfin la *cratie* consiste en petites granulations sphériques qui proviennent de certains micro-organismes; et dont on ne connaît pas encore la nature.

Si l'aragonite qu'on trouve dans la nature, et qui dans certains cas y existe assurément depuis des milliers d'années, n'est pas encore transformée partout en spath, c'est parce que la transformation a lieu avec une extrême lenteur. Dans beaucoup d'endroits où se sont exercées des actions accélératrices, on peut trouver du spath simulant l'aragonite par pseudomorphose, c'est-à-dire des systèmes qui ont la forme extérieure de l'aragonite, mais dont la substance s'est transformée en spath.

Lorsque l'on chauffe du carbonate de calcium, il se décompose en protoxyde de calcium et anhydride carbonique. Ce phénomène constitue une des opérations chimiques les plus anciennes, car il y a des milliers d'années qu'on emploie comme ciment la chaux qui en provient. La décomposition se produit suivant la loi suivante : à chaque température correspond une certaine concentration, en d'autres termes une certaine pression de l'anhydride carbonique, pour laquelle l'équilibre a lieu. Si l'on augmente cette pression, la chaux fixe de l'anhydride carbonique; si l'on diminue la pression, il se décompose de nouvelles quantités de carbonate, jusqu'à ce que la pression d'équilibre se soit rétablie.

Le Tableau ci-dessous donne un certain nombre de températures avec les pressions correspondantes :

A	517 ^o	la pression est de	2,7 ^{mm}	de mercure
»	610	»	4,6	»
»	625	»	5,6	»
»	740	»	25,5	»
»	745	»	28,9	»
»	810	»	67,8	»
»	813	»	75,3	»
»	865	»	133,3	»

La pression d'équilibre (pression de dissociation) du carbonate de calcium suit la même loi que la pression de vapeur d'un liquide volatil; en particulier, elle est indépendante du rapport des quantités des deux matières solides en présence, le carbonate de calcium et l'oxyde de calcium; elle est également indépendante des rapports de quantité entre les phases solides et la phase gazeuse.

Ces résultats se déduisent rigoureusement de la loi des phases. Nous avons deux parties constitutives, la chaux et l'anhydride carbonique, en partant desquelles on peut composer toutes les phases en présence. Comme ces phases sont au nombre de trois, savoir : l'anhydride carbonique, la chaux et le carbonate de calcium, il ne reste qu'une liberté; en d'autres termes, à toute température arbitrairement choisie correspond une pression entièrement déterminée, et les quantités des différentes phases n'ont pas d'influence sur l'équilibre.

La loi de l'action de masse conduit à la même conclusion. Si l'on appelle respectivement v , l et d les concentrations du carbonate, de la chaux et de l'anhydride carbonique, on doit avoir l'équation

$$ld = kv,$$

dans laquelle la constante d'équilibre k est fonction de la température. Or, dans cette équation, les concentrations v et l des matières solides sont constantes; par conséquent, d doit être fonction de la température.

Comme le montre le Tableau ci-dessus, il est impossible d'obtenir la chaux vive par simple chauffage au-dessous de 812°, car c'est seulement à cette température que la pression de l'anhydride carbonique atteint 1 atmosphère et que le dégagement du gaz est assuré. Mais, comme ce qui entre en ligne de compte dans cet équilibre n'est pas la valeur absolue de la pression, mais la pression partielle de l'anhydride carbonique, on peut réaliser la décomposition à température beaucoup plus basse, à la condition de maintenir assez basse

la pression partielle de l'anhydride carbonique. On y arrive en établissant au-dessus du carbonate chauffé un courant gazeux (le plus simple est d'établir un courant d'air) : il se dégage alors à chaque moment au maximum autant d'anhydride carbonique qu'il en faut pour obtenir la pression partielle correspondant à la température où l'on se trouve.

On voit aisément combien ce phénomène est analogue à l'ébullition et à l'évaporation des liquides volatils. La température de 812° est pour ainsi dire le point d'ébullition du carbonate de calcium.

La transformation inverse de la chaux en carbonate de calcium est le principe de son emploi comme mortier, que nous avons déjà signalé. Le mortier est un mélange de chaux, de sable et d'eau; pour l'employer, on asperge d'eau les pierres qu'il s'agit d'unir, on introduit entre ces pierres une couche de mortier et l'on abandonne le tout à l'action de l'air. L'anhydride carbonique contenu dans l'air transforme lentement l'hydrate de calcium en carbonate, et de l'eau est mise en liberté.



Les cristaux de carbonate se forment lentement et se réunissent; il s'en forme même dans les pores des pierres; car, comme la chaux est un peu soluble, une certaine quantité de chaux, d'ailleurs petite, arrive dans ces pores. Ainsi se forme peu à peu le composé solide bien connu qui devient avec le temps de plus en plus solide, car, même dans du mortier très ancien, on trouve encore en général une certaine quantité d'hydrate de calcium.

La solidification du mortier sous l'action de l'anhydride carbonique a lieu *avec mise en liberté d'eau*, ce qui explique le fait bien connu que des murs récemment recouverts de mortier, même s'ils paraissent secs, redeviennent humides lorsqu'ils renferment des habitants : ils dégagent plus d'eau parce que l'air expiré par ces habitants augmente la quantité d'anhydride carbonique (1). L'usage de dessécher les maisons neuves par des feux de charbon n'est donc pas fondé seulement sur l'élévation de température qu'ils produisent, mais au moins autant sur les effets de l'anhydride carbonique. Aussi est-il très important de ne pas expulser l'anhydride carbonique ainsi obtenu en établissant un fort tirage : il faut au contraire limiter le renouvellement de l'atmosphère, afin que l'action de l'anhydride carbonique se prolonge suffisamment.

(1) Un homme adulte dégage en chiffres ronds 1⁴⁸ d'anhydride carbonique par jour.

Bicarbonate de calcium. — La solubilité du carbonate de calcium sous ses deux formes augmente considérablement quand l'eau contient de l'anhydride carbonique en solution. Cela tient à ce qu'il se forme du bicarbonate de calcium $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$. On ne connaît pas ce bicarbonate à l'état solide, mais l'augmentation de solubilité dont il s'agit doit certainement être rattachée à la formation de l'ion carbonique monovalent HCO_3' , car toute augmentation de la solubilité d'un sel a pour cause une diminution dans la concentration de ses ions primitifs, c'est-à-dire la production d'ions nouveaux dans la solution (p. 7, t. II).

Il y a lieu de se demander pourquoi on ne peut obtenir le bicarbonate de calcium à l'état solide, comme le bicarbonate de sodium ou de potassium. Cela tient vraisemblablement à ce que la pression de dissociation de l'anhydride carbonique du sel solide prend déjà des valeurs considérables à la température ordinaire. En effet, il serait tout aussi impossible de préparer les bicarbonates des métaux alcalins si l'on était obligé d'opérer à 100° sans employer des pressions plus fortes. En augmentant la pression de l'anhydride carbonique et en maintenant la température aussi basse que possible, on commence par augmenter la quantité de bicarbonate en solution; et c'est quand on a par ce procédé atteint et dépassé la saturation, qu'il se précipite du bicarbonate solide du métal considéré.

La facilité avec laquelle le bicarbonate se décompose est la cause de la circulation du calcium dans la nature. Quand dans un lieu particulier de l'anhydride carbonique se forme et se dissout dans l'eau, bientôt se produit aussi la dissolution du carbonate de calcium qui est répandu en tous lieux; alors l'eau des sources, et aussi, quoique à un moindre degré, l'eau des fleuves, entraînent des quantités correspondantes de calcium en solution. Ce calcium se dépose à l'état de carbonate normal quand, par suite de circonstances quelconques (évaporation à l'air, consommation par les organismes), de l'anhydride carbonique se dégage de l'eau. Dans le cas des eaux riches en acide carbonique, comme celles de Carlsbad, le phénomène est très visible, car l'anhydride carbonique qui s'est dissous grâce à un excès de pression, se dégage vite, et l'eau donne aussitôt des dépôts considérables de carbonate de calcium (pétrifications).

Les grandes quantités de calcium ainsi transportées dans l'Océan sont reprises en notable partie par les organismes marins, dont les coquilles et les squelettes contiennent du carbonate de calcium. Une autre partie du calcium se dépose par suite de la consommation de l'anhydride carbonique par les plantes marines. Tout ce calcium va

se déposer au cours du temps dans le fond de la mer et y a formé les couches très étendues de carbonate de calcium qui, sous le nom de *Pierre à chaux*, forment aujourd'hui une partie très considérable de la croûte terrestre. Nous avons déjà montré (p. 514, t. I) que ces phénomènes ont pour effet de soustraire aux organismes de plus en plus de carbone, parce que les réactions chimiques par lesquelles la pierre à chaux restitue de l'anhydride carbonique sont peu nombreuses et de faible rendement.

Par suite de l'action dissolvante de l'eau chargée d'anhydride carbonique, les massifs de grès ne contiennent pour ainsi dire pas de « pétrifications », c'est-à-dire de vestiges d'organismes anciens. En effet, ces vestiges consistent principalement en parties de squelettes formées de carbonate de calcium. Dans un milieu riche en carbonate de calcium, l'eau qui arrive sur ces débris, étant déjà saturée de ce sel, ne les attaque pas. Mais dans le grès, qui est constitué par du quartz, l'eau contient de l'anhydride carbonique en excès, et par suite elle dissout tout le carbonate de calcium qu'elle rencontre. Si la dissolution a lieu seulement quand il s'est formé une croûte dure autour de l'objet, l'objet se dissout mais en laissant un moule creux qui, dans la suite, se remplit d'autres matières; c'est ainsi que se sont conservées un grand nombre de formes.

Les sels des métaux alcalino-terreux, en se dissolvant dans l'eau, lui donnent de la *crudité*. La conséquence principale de cet état de l'eau est qu'elle ne peut servir à laver. En présence de ces sels, le savon se transforme en composés insolubles et impropres au lavage. Comme en faisant bouillir l'eau on expulse l'anhydride carbonique qu'elle contenait et l'on précipite une quantité proportionnelle de carbonate de calcium, on a là un moyen de diminuer la crudité d'une eau qui contient du bicarbonate. Il faut donc distinguer une crudité *passagère* et une crudité *permanente*; l'une provient du calcium dissous à l'état de bicarbonate et disparaît par ébullition; l'autre provient d'autres sels de calcium (et de magnésium) et elle est permanente.

C'est du carbonate de calcium précipité de cette façon qui constitue la « pierre des chaudières », c'est-à-dire le dépôt qui se forme dans les récipients où l'on fait bouillir de l'eau. Lorsqu'on ne chauffe pas seulement l'eau jusqu'à ébullition, mais qu'on la vaporise en totalité, comme on le fait dans les chaudières à vapeur, le dépôt est formé naturellement de toutes les matières solides qui étaient dissoutes dans l'eau et qui se précipitent quand l'eau disparaît. D'ordinaire, ce genre de dépôt contient surtout du sulfate de calcium.

Chlorure de calcium. — Le chlorure de calcium est un sel incolore, très soluble dans l'eau, que l'on connaît à l'état anhydre et aussi uni à de l'eau de cristallisation, en quantité variant de 1 à 6 H₂O. Il existe au moins cinq hydrates distincts de ce sel; certains de ces hydrates sont stables pour certaines températures, et leurs domaines de stabilité se font suite; d'autres sont instables dans les intervalles où ils existent, de même que le sulfate de sodium hydraté à 7 H₂O (p. 67, t. II). Le plus connu est l'hydrate Ca Cl₂ . 6 H₂O, qui cristallise à basse température dans les solutions concentrées et forme de grands cristaux transparents et déliquescents. Lorsque l'on chauffe ce sel il fond complètement dans son eau de cristallisation et, si l'on continue à chauffer, on obtient, selon la température atteinte, une masse spongieuse d'hydrate à 1 H₂O, ou de sel anhydre qui fond à la température du rouge clair.

Ce sel, lorsqu'il fond, donne facilement du gaz chlorhydrique lorsqu'il est exposé à l'action de la vapeur d'eau :



Le sel qui a été fondu a alors une réaction basique. On peut éviter ce phénomène jusqu'à un certain point en réalisant la fusion dans une atmosphère de gaz chlorhydrique; le moyen le plus simple d'en produire une est d'ajouter au sel, lors de son évaporation, du *chlorure d'ammonium*, qui, à la température du rouge, se volatilise et en même temps se décompose en ammoniaque et gaz chlorhydrique (p. 89, t. II).

Le chlorure de calcium s'obtient comme produit accessoire, dans un grand nombre de réactions chimiques (p. 76, t. II); il n'a pas d'application importante dans l'industrie. Dans les laboratoires il est d'un emploi commode pour la dessiccation des gaz humides: on se sert de préférence, dans ce but, non pas du sel fondu, mais du sel desséché à l'état spongieux, dont l'action est beaucoup plus rapide. Comme les autres substances desséchantes, le chlorure de calcium n'absorbe pas la vapeur complètement, mais seulement jusqu'à ce qu'elle atteigne la pression de la vapeur d'eau dégagée par les hydrates présents (p. 67, t. II). Cette diminution suffit d'ailleurs dans la plupart des cas; mais la pression de la vapeur d'eau provenant, par exemple, de l'acide sulfurique concentré, est bien plus petite; aussi l'acide sulfurique est-il un desséchant beaucoup plus parfait.

Il ne faut pas chercher à dessécher de l'ammoniaque par le chlorure de calcium, car les deux substances s'unissent en donnant une

masse blanche qui répond à la formule $\text{Ca Cl}_2 + 4\text{NH}_3$. Dès la température ordinaire, cette substance dégage de l'ammoniaque. La pression de cet ammoniaque est petite; à chaque température correspond une pression déterminée. Nous avons ici un équilibre chimique qui a tout à fait le même caractère que l'équilibre entre le carbonate de calcium, la chaux et l'anhydride carbonique; ici les deux phases solides sont le chlorure de calcium et le composé qu'il forme avec l'ammoniaque; la phase gazeuse est l'ammoniaque.

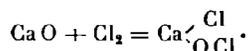
Le chlorure de calcium sert encore à préparer des *mélanges réfrigérants* très efficaces; cette propriété dérive, elle aussi, de sa grande solubilité. Une solution saturée de chlorure de calcium ne se congèle qu'à -37° ; par suite, en mélangeant du chlorure de calcium cristallisé à de la glace, on en abaisse la température à -37° . Il faut prendre des cristaux de sel hydraté, et non du sel fondu; le sel fondu a moins d'effet parce qu'il se dissout avec élévation notable de la température, tandis que la dissolution du sel cristallisé à $6\text{H}_2\text{O}$ s'accompagne d'un refroidissement considérable.

Hypochlorite de chaux et chlorure de chaux. — Pour transporter commodément le chlore qui sert à blanchir, on le fait absorber par de la chaux. On obtient ainsi une poudre blanche qui sent le chlore et qui en contient en chiffres ronds 30 pour 100; sous l'action d'un acide, elle restitue ce chlore à peu près en totalité et se transforme en sel de calcium de cet acide. Ce produit s'appelle *chlorure de chaux*; on le prépare et on l'emploie en quantités considérables; il sert non seulement au blanchiment, mais encore comme désinfectant, comme oxydant, et dans beaucoup de préparations chimiques. Nous avons vu plus haut (p. 199, t. I), qu'il est commode de l'employer dans la préparation du chlore.

Le chlorure de chaux peut être envisagé comme un mélange ou une combinaison d'hypochlorite et de chlorure de calcium; sa formation et sa composition répondent à l'une des équations



ou



On a beaucoup discuté sur le point de savoir laquelle des deux équations exprime le phénomène, mais la question n'a pas été tranchée. D'ailleurs, et c'est ce qui fait la difficulté, on serait embarrassé pour montrer par quelle différence essentielle se distingueraient deux

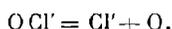
composés répondant chacun à l'une des équations (1). En ce qui concerne les solutions aqueuses, en tout cas, les deux équations sont équivalentes, car la solution ne contient presque que les ions Ca^+ , Cl^- et OCl^- .

Sous l'action des acides de toute sorte, et même de l'acide carbonique qui est très faible, le chlorure de chaux met en liberté autant de chlore qu'on en avait employé à sa préparation. Pour mettre ce fait en évidence, le moyen le plus simple est de considérer les réactions entre ions. Lorsqu'on met en contact deux poids de combinaison d'ion hydrogène avec les anions ci-dessus indiqués du chlorure de chaux, il se produit la réaction

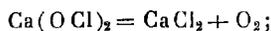


Comme cette réaction *consomme* de l'ion hydrogène, elle n'exige pas la présence d'ions actuels; il suffit qu'il y ait des ions virtuels (p. 292, t. I).

Les effets oxydants du chlorure de chaux dérivent de la présence de l'ion hypochloreux OCl^- , qui peut se transformer en ion chlore par perte d'oxygène :



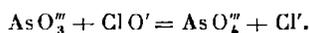
Le chlorure de chaux qu'on prépare dans l'industrie n'est pas un composé pur; aussi est-il nécessaire de mesurer sa richesse en chlore actif. Cette richesse varie d'ailleurs avec le temps. En effet, d'une part le chlorure de chaux perd de l'oxygène parce que l'hypochlorite se transforme en chlorure de calcium :



d'autre part, une partie de l'hypochlorite se transforme en chlorate par la réaction indiquée page 250, t. I. Les mélanges de chlorate et de chlorure dégagent du chlore sous l'action des acides, mais la réaction est beaucoup plus lente et exige des solutions beaucoup plus concentrées que dans le cas de l'hypochlorite; aussi n'a-t-elle pas lieu d'une façon appréciable dans les conditions où l'on emploie actuellement le chlorure de chaux. Enfin, lorsque l'on conserve mal le chlorure de chaux, une partie de son chlore est expulsée par l'acide carbonique de l'air.

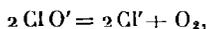
(1) Il y aurait lieu d'établir une distinction si l'on pouvait démontrer qu'il existât entre le chlorure de chaux et un mélange des deux sels des différences d'ordre quelconque, par exemple touchant les chaleurs de dissolution. Cependant, on ne connaît guère l'hypochlorite à l'état pur.

Pour doser le chlore actif du chlorure de chaux, on prend une quantité pesée à l'avance de chlorure de chaux, on ajoute de l'eau de manière à avoir un volume total de 1^l, on laisse reposer jusqu'à ce que la solution soit limpide, puis on en verse avec une burette dans une solution titrée d'arsénite de sodium, obtenue en faisant dissoudre de l'anhydride arsénieux dans du bicarbonate de sodium. L'ion $\text{AsO}_3^{\prime\prime}$ de l'acide arsénieux se transforme, grâce à l'oxygène de l'hypochlorite, en ion de l'acide arsénique :



Ainsi à 1^{mol} d'acide arsénieux correspond un poids de combinaison d'oxygène, et par conséquent deux poids de combinaison de chlore, nécessaires à la formation de 1 ion hypochloreux. On reconnaît que la réaction est achevée en transportant une trace des liquides sur un papier qui contient de l'iodure de potassium et de l'amidon (1); dès que l'acide arsénieux est oxydé et qu'il y a la moindre trace d'hypochlorite en excès, de l'iode provenant de l'iodure de potassium est mis en liberté et il se forme une tache bleue. Pour rendre l'essai aussi rapide que possible, on commence par faire rapidement une expérience approximative, puis on recommence l'analyse en versant d'un seul coup la plus grande partie du liquide, de façon à n'avoir plus qu'un très faible reste à verser goutte à goutte en faisant l'essai après chaque goutte.

Comme tous les hypochlorites (p. 250, t. I), le chlorure de chaux est une combinaison instable, qui se transforme spontanément en donnant le système plus stable chlorure de calcium + oxygène, et qui n'a, par suite, qu'une durée d'existence limitée. Le chlorure de chaux pur et sec est assez stable pour ses usages industriels; mais il y a des catalyseurs qui en accélèrent beaucoup la décomposition. Tels sont en particulier les oxydes supérieurs de certains métaux lourds, le *cobalt* et le *nickel* : si, à une solution concentrée de chlorure de chaux, on ajoute un peu d'un sel de cobalt, comme alors ce sel se transforme immédiatement en l'oxyde en question, il se produit un dégagement d'oxygène que l'on peut rendre très vif en chauffant légèrement; la réaction



par elle-même très lente, devient ainsi une réaction rapide.

(1) Dans presque tous les papiers à écrire il y a déjà de l'amidon.

Le **bromure** et l'**iodure de calcium** sont deux sels très solubles, encore plus déliquescents que le chlorure, et qui n'ont pas d'usage spécial. L'iodure a pour caractère de brunir très vite à l'air par formation d'iode libre. En effet, il est décomposé par l'acide carbonique de l'air; il se forme ainsi une trace d'acide iodhydrique qui, sous l'action de l'oxygène de l'air, se transforme aussitôt en iode libre et en eau. Ce phénomène se produit donc beaucoup plus facilement avec l'iodure de calcium qu'avec l'iodure de potassium par exemple. La raison est que le carbonate de calcium qui se forme, étant peu soluble, n'a pas d'action sur l'iode libre; le carbonate de potassium, au contraire, transformerait partiellement l'iode libre en iodure et en iodate; il empêche donc, dans une certaine mesure, la production de l'iode libre.

Fluorure de calcium. — A l'opposé des autres composés halogénés du calcium, le fluorure de calcium CaF_2 est très peu soluble dans l'eau. Ce sel est connu comme un minéral très abondant sous le nom de *spath fluor* ou *fluorine*; il cristallise en cubes ou suivant d'autres formes du système cubique; à l'état pur il est incolore et transparent, mais en général il présente des teintes diverses qui sont dues à des impuretés.

Le nom de spath fluor dérive de ce que ce composé sert à rendre fluides les scories qui prennent naissance dans les opérations métallurgiques. Cette action repose sur ce fait général qu'on abaisse le point de solidification d'un liquide en y dissolvant des matières étrangères; peu importe que la solidification ait lieu à 0° ou à 1000° . Ce nom de *fluor* provient également de ce qu'on prépare cet élément en partant du spath fluor.

A ce composé se rattache encore le mot *fluorescence*, qui sert à désigner la propriété que possèdent certaines substances de transformer la lumière qui tombe sur eux en lumière de longueur d'onde différente et généralement plus grande. Cette propriété a été étudiée de près pour la première fois sur certaines espèces de spath fluor, mais elle est très générale, et moins développée dans le spath fluor que dans beaucoup d'autres matières.

Le spath fluor est le point de départ le plus ordinaire pour la préparation de l'acide fluorhydrique et des autres composés du fluor. Dans la gravure sur verre, on l'emploie encore de nos jours directement en grandes quantités; on le mélange à de l'acide sulfurique concentré, et l'on expose les objets à graver aux vapeurs de l'acide fluorhydrique qui se forme.

Le **nitrate de calcium** $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ se forme continuellement sur le sol terrestre par l'action des bactéries qui fixent l'azote (p. 36, t. II). En effet, de tous les métaux formant des sels qui peuvent entrer en jeu dans cette fixation, le plus répandu est le calcium. Dans les endroits comme les étables, où il se forme du nitrate en grandes quantités, lorsque le temps est sec, le sel cristallise sur les parois en aiguilles minces hydratées qui ont presque l'aspect d'une couche de moisissures. Ordinairement il ne se forme pas de grandes accumulations de ce sel sur le sol, parce que les nitrates qui prennent naissance ainsi sont aussitôt absorbés par les plantes.

Le nitrate pur est très soluble dans l'eau et cristallise avec $4\text{H}_2\text{O}$ aux températures moyennes. Il peut aussi former un assez grand nombre d'hydrates distincts.

Le **sulfate de calcium** CaSO_4 est un sel peu soluble dans l'eau, et très répandu dans la nature; après le carbonate, c'est le plus abondant des sels de calcium. Il se présente sous deux formes. La plus fréquente est le *gypse*, formé de cristaux à $2\text{H}_2\text{O}$, monocliniques, quelquefois très grands, et transparents. La moins fréquente est l'*anhydrite*, qui est formée de cristaux rhombiques anhydres. Ces deux formes ont des solubilités différentes; le gypse est moins soluble que l'anhydrite. Par conséquent, en présence de l'eau, l'anhydrite est la forme la plus instable et se transforme en gypse; cependant c'est la présence d'un « germe » de la forme la plus stable qui est la cause principale du phénomène.

La solubilité du gypse est environ de 2^g par litre. Quand la température s'élève elle commence par augmenter, passe par un maximum vers 40°, puis diminue de nouveau. Chauffé jusqu'à 120°, le gypse perd $\frac{3}{4}$ de son eau de cristallisation (1); en même temps les cristaux transparents se transforment en une poussière blanche comme la craie, qui, sous le nom de plâtre, sert à de nombreux usages. Son emploi repose sur la propriété qu'il a de reprendre son eau de cristallisation lorsqu'il est mis en contact avec de l'eau; les longues aiguilles des cristaux de gypse se reconstituent, s'entremêlent en un feutrage et forment une masse cohérente. On se sert de ce moyen pour prendre le moulage des objets et des œuvres d'art, pour recouvrir des parois, pour faire des appareils en chirurgie, etc. La solidification du plâtre mélangé d'eau a lieu à peu près en un quart d'heure; elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur faible mais appréciable.

(1) La pression de vapeur de l'eau de cristallisation atteint 1^{mm} dès 107°; mais il faut pousser jusqu'à 120° pour obtenir une décomposition rapide.

Le plâtre est une combinaison chimique, un « demi-hydrate », qui a pour formule $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. On peut l'obtenir en cristaux en abandonnant du gypse ordinaire avec de l'acide azotique concentré, puis en évaporant l'acide azotique.

Si l'on chauffe le gypse au-dessus de 300° , il perd toute son eau et ne peut plus faire prise avec l'eau; on dit alors qu'il est « brûlé ». Dans cet état il est vraisemblablement identique à l'anhydrite naturelle, qui, elle non plus, ne s'unit pas sensiblement à l'eau dans un temps très long. Au contraire, si l'on déshydrate le gypse à basse température en présence d'acide sulfurique, il peut perdre toute son eau sans que sa propriété de faire prise soit altérée. Cette différence remarquable provient vraisemblablement de ce que le gypse déshydraté à basse température contient encore des germes, c'est-à-dire des traces d'hydrate ordinaire non décomposé, tandis que dans le gypse « brûlé » tous les germes ont été détruits par la chaleur.

On peut illustrer cette interprétation par l'expérience suivante. Si l'on mélange avec un peu d'eau du sel de Glauber qui a subi l'efflorescence et qui contient encore des germes (p. 68, t. II), le mélange durcit aussitôt et forme un gâteau solide de sel de Glauber. Mais si l'on commence par chauffer le sel en poudre de façon à détruire les germes, et qu'on le mélange d'eau en évitant l'accès de tout germe extérieur, la solidification ne se produit pas : il se forme une bouillie composée d'une solution saturée de sel anhydre et de matière non dissoute.

Le demi-hydrate est une forme *instable* : lorsqu'on le laisse reposer un certain temps, il se transforme spontanément en un mélange de gypse et d'anhydrite. C'est pour cela qu'on ne trouve pas dans la nature d'hydrate à $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; il s'en forme lorsqu'on déshydrate le sel à $2\text{H}_2\text{O}$, suivant la loi d'après laquelle la forme la moins stable se produit la première.

L'anhydrite naturelle se trouve le plus souvent associée au sel marin, comme résidu de l'évaporation d'anciennes masses d'eau. On peut constater expérimentalement qu'en présence d'une solution saturée de sel marin, au-dessus de 30° , le gypse se transforme en anhydrite. La cause en est que la tension de la vapeur de l'eau provenant du gypse, lors de la transformation du gypse en anhydrite, est plus grande que la tension de vapeur de la solution saturée de sel marin (1). Par suite, si dans un récipient fermé on place un mélange de

(1) Cette tension est aussi plus grande que celle qui se produit dans la transformation de l'hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$ en hydrate à $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

gypse avec un peu d'anhydrite au voisinage d'une solution saturée de sel marin, le gypse perd progressivement de l'eau par évaporation et cette eau est absorbée par la solution de sel marin. Si dans ces conditions les deux substances ne sont pas en équilibre, elles ne peuvent pas non plus être en équilibre lorsqu'elles se trouvent en contact direct; en d'autres termes, en présence d'une solution saturée de sel marin, le sulfate de calcium ne peut se déposer ni subsister sous forme de gypse, il faut qu'il se précipite sous forme d'anhydrite ou qu'il se transforme en anhydrite.

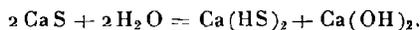
Inversement, à la température ordinaire, le gypse déshydraté fixe de l'eau provenant de la solution de sel marin; les deux courbes des tensions de vapeur se coupent à 30°.

Dans les résidus d'évaporation naturels, les eaux mères contiennent toujours de grandes quantités de chlorure de magnésium, et elles ont par suite une tension de vapeur beaucoup plus petite que celle de la solution pure de sel marin. Il en résulte que les explications ci-dessus sont valables pour ces eaux mères même à température plus basse.

Sulfure de calcium. — Nous avons déjà rencontré le sulfure de calcium CaS comme produit accessoire dans la fabrication de la soude commerciale par le procédé Le Blanc (p. 74, t. II). Pour l'obtenir à l'état pur on réduit le sulfate de calcium par le carbone ou par l'hydrogène, ou l'on porte à l'incandescence de la chaux en présence de gaz sulfhydrique ou de vapeur de sulfure de carbone.

Le sel se présente en masses d'un blanc jaunâtre, très peu fusibles.

Il est très peu soluble dans l'eau, mais quand on le chauffe un certain temps avec de l'eau il se décompose; il se dissout du sulfhydrate de calcium et il reste de l'hydrate de calcium :



Ce phénomène est absolument analogue à la décomposition que subissent dans l'eau les sulfures solubles des métaux alcalins (p. 35, t. II), sauf que dans le cas actuel l'hydrate qui se forme, étant peu soluble, se dépose.

Le sulfhydrate de calcium $\text{Ca}(\text{HS})_2$, sel acide de l'acide sulfhydrique, dont nous venons de parler, n'est connu qu'à l'état de solution; on peut en obtenir des solutions assez riches en faisant arriver du gaz sulfhydrique dans de l'eau où l'on a mis en suspension du sulfure de calcium. Si l'on concentre, il se dégage du gaz sulfhydrique en même temps que de la vapeur d'eau, et l'on n'obtient que du sulfure de calcium ou des produits de sa décomposition.

Si l'on fait bouillir de l'eau avec du sulfure de calcium et du soufre, il se forme des composés de formules CaS_4 et CaS_5 , qui se dissolvent dans l'eau avec une couleur rouge orangé. On ne connaît pas de composé contenant 2 ou 3 poids de combinaison de soufre. En décomposant ces polysulfures de calcium par des acides, on obtient le lait de soufre (p. 304, t. I) ou le polysulfure d'hydrogène.

Le sulfure de calcium humide que l'on a comme résidu dans les anciens procédés de fabrication de la soude commerciale s'oxyde facilement à l'air ; il se forme d'abord des polysulfures de calcium, et, plus tard, de l'hyposulfite. On peut alors préparer de l'hyposulfite de sodium, en décomposant l'hyposulfite de calcium par du carbonate ou du sulfate de sodium. On se sert aussi, dans le même but, des résidus de la purification du gaz d'éclairage qui contiennent du sulfure de calcium. Par l'anhydride carbonique, on peut transformer les résidus récents et encore humides de la fabrication de la soude en carbonates de calcium et en hydrogène sulfuré ; ce dernier composé restitue en brûlant du soufre ou de l'anhydride sulfureux. Sur ces réactions repose un procédé de « régénération du soufre » (p. 76, t. II).

Beaucoup d'échantillons de sulfure de calcium ont la propriété d'émettre une lumière propre après qu'il ont été éclairés : ils sont *phosphorescents*. Mais on a découvert que cette propriété n'appartient pas au sulfure de calcium lui-même : elle tient à la présence, en quantité tout à fait petite, de sulfures de certains métaux lourds (bismuth, manganèse). Ces produits ont une certaine importance industrielle : ils servent à fabriquer des objets d'usage courant que l'on veut rendre visibles dans l'obscurité.

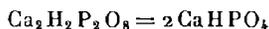
Phosphate de calcium. — Les sels que forme l'acide phosphorique avec le calcium jouent un grand rôle dans la vie organique. D'une part, les os des vertébrés sont formés principalement de phosphate de calcium ; d'autre part, les phosphates de calcium qui existent dans la nature sont les sources principales des *engrais phosphorés* dont l'usage est indispensable dans la culture intensive.

Le phosphate normal de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (phosphate saturé) existe dans la nature ; il forme les amas de *phosphorite*, dont une partie est d'origine organique. En précipitant un sel de calcium par une solution de phosphate de sodium qu'on a rendue basique, on obtient le phosphate de calcium sous forme d'un dépôt blanc, amorphe, qui ne manifeste aucune tendance à cristalliser. Desséché, ce dépôt est une poudre blanche très peu fusible. La *cencre d'os*, c'est-à-dire le résidu que donne la destruction de la matière organique des os

par combustion à l'air libre, est essentiellement formée de phosphate tricalcique impur.

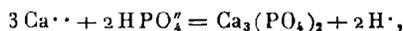
Dans l'eau, le phosphate tricalcique est pratiquement insoluble, mais il se dissout facilement dans les acides dilués et faibles comme l'acide acétique. Cette solubilité dans les acides provient de ce que l'ion trivalent PO_4^{3-} tend à fixer de l'ion hydrogène et à se transformer ainsi en ion divalent HPO_4^{2-} (p. 438, t. I). Même dans le sol cultivé dans lequel ce sel existe ou se forme dès qu'on y dépose comme engrais des phosphates solubles, il est peu à peu attaqué par l'acide carbonique et devient ainsi assimilable pour les plantes. La cause en est que l'eau contenant de l'acide carbonique dissout le phosphate tricalcique beaucoup mieux que l'eau pure.

Si l'on mélange un sel normal de calcium avec une solution de phosphate disodique ordinaire, il se dépose alors un précipité amorphe dont la composition se rapproche de celle du sel saturé. Quand on laisse reposer ce précipité, il se transforme en petits cristaux brillants de *phosphate dicalcique*.



(la transformation est plus rapide si l'on acidule le liquide). Ces cristaux sont anhydres quand ils se forment à haute température; ceux qui se sont formés à froid contiennent $2\text{H}_2\text{O}$.

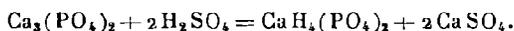
Ce sel ne se dissout pas dans l'eau sans se modifier, car en présence d'une grande quantité d'eau la solution devient trouble et prend une réaction acide, en même temps qu'il se forme un résidu amorphe dont la composition est voisine de celle du sel neutre. Cette réaction paraît reposer sur la très faible solubilité du sel saturé, les ions en présence s'unissent en formant du sel normal, et il en résulte un certain excès d'ion hydrogène dans la solution aqueuse qui, par suite, prend une réaction acide. On peut représenter les phénomènes par l'équation



mais il faut se rappeler qu'une partie seulement du sel subit cette transformation; il s'agit d'un équilibre chimique qui se déplace avec la température et la concentration.

Enfin, avec des solutions plus fortement acides, on obtient du *phosphate monocalcique* $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$, qui se dépose en cristaux brillants. Dans une grande quantité d'eau ces cristaux se dissolvent sans décomposition apparente; au contraire, si on leur ajoute un peu d'eau, ils donnent un dépôt amorphe de sel plus riche en calcium, et en même temps une solution plus fortement acide. Ce sel est le prin-

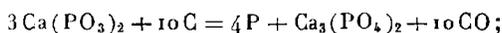
cipal constituant de l'engrais phosphoré artificiel connu sous le nom de *superphosphate*. On le prépare en décomposant du phosphate normal de calcium par de l'acide sulfurique, suivant l'équation



Le phosphate normal de calcium constitue la plus grande partie de la « scorie Thomas », produit accessoire de la préparation du fer, qu'on obtient en débarrassant le fer brut du phosphore qu'il contient par fusion et oxydation en présence d'oxyde de calcium. La scorie Thomas contient un excès de chaux, aussi se décompose-t-elle vite à l'air humide en donnant une poudre très fine, assez facilement décomposable par l'eau et l'acide carbonique. Par suite, on peut l'employer comme engrais sans la traiter préalablement par les acides.

L'apatite, minéral qui cristallise en prismes hexagonaux, est un sel double qui contient, avec du phosphate, du fluorure ou du chlorure de calcium, et qui répond à la formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, ou $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Fl}$. On peut se la représenter comme dérivant de trois poids de combinaison d'acide phosphorique et d'un poids de combinaison d'hydracide par substitution du calcium à l'hydrogène. Comme un poids de combinaison de calcium remplace 2 hydrogènes, le calcium divalent ne peut se substituer exactement aux 9 hydrogènes contenus dans 3 poids de combinaison d'acide phosphorique. Il entre en combinaison 5 poids de combinaison de calcium (correspondant à 10 hydrogènes), et la dixième valence est satisfaite par 1 halogène monovalent, le fluor ou le chlore.

Métaphosphate de calcium. — Lorsqu'on chauffe du phosphate acide de calcium, il perd de l'eau et se transforme en métaphosphate $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Ce sel est important comme point de départ pour la préparation du phosphore, qu'on obtient en chauffant fortement du métaphosphate avec du charbon. On a alors la réaction



et la vapeur de phosphore ainsi produite se transforme par refroidissement en phosphore blanc. Ce procédé n'est plus employé actuellement : on prépare le phosphore dans le four électrique, en partant d'un mélange d'orthophosphate de calcium, de quartz pulvérisé et de carbone. On n'a d'ailleurs pas encore de renseignements précis sur ce nouveau mode de préparation.

Acétate de calcium. — Le sel de calcium de l'acide acétique (p. 482, t. I) a un certain intérêt comme produit intermédiaire dans

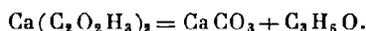
la préparation de l'acide acétique pur à partir du « vinaigre de bois » brut qu'on obtient par la distillation sèche du bois. Pour séparer l'acide acétique des autres matières volatiles, mais non acides, que contient ce produit brut, on le transforme en un sel et l'on emploie dans ce but la base qui coûte le moins cher, la chaux. On évapore à sec la solution d'acétate de calcium brut, et l'on chauffe ce sel assez fortement, de façon à détruire une grande partie des impuretés organiques qu'il contient. Une fois dans cet état, le sel est mis dans le commerce; dans des fabriques spéciales, on le transforme en acide acétique ou en d'autres produits.

L'acétate de calcium répond à la formule $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3)_2$; c'est un sel très soluble dans l'eau; il cristallise avec $1\text{H}_2\text{O}$. En le traitant par l'acide sulfurique, on obtient de l'acide acétique libre.

Lorsqu'on chauffe de l'acétate de calcium avec de la chaux en excès, il se forme du méthane (p. 483, t. I) :



Si l'on n'a pas ajouté de chaux, il se transforme en un autre produit suivant l'équation



Le composé $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ s'appelle *acétone*; c'est un liquide incolore, volatil, qui sert à divers usages dans l'industrie chimique.

Oxalate de calcium. — Nous avons déjà indiqué que le sel de calcium de l'acide oxalique CaC_2O_4 sert à reconnaître et à précipiter l'ion calcium. L'oxalate de calcium est un sel extrêmement peu soluble dans l'eau; il se forme aussitôt que de l'ion oxalique et de l'ion calcium se trouvent en présence dans une solution. Le précipité est pratiquement insoluble dans l'acide acétique; il est soluble, au contraire, dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique dilués et, en général, dans tous les acides qui forment des sels de calcium solubles.

Cette différence provient de ce que la force de l'acide oxalique, ou en d'autres termes sa dissociation électrolytique, est intermédiaire entre celle de l'acide chlorhydrique et celle de l'acide acétique. Lorsque l'on verse de l'eau sur l'oxalate de calcium, il se dissout une très faible quantité de précipité. Si l'on ajoute au liquide de l'acide acétique, comme cet acide contient de l'ion hydrogène libre en quantités très faibles, l'équilibre chimique se modifie extrêmement peu : une toute petite quantité d'ion oxalique s'unit à l'ion hydrogène en

formant de l'acide oxalique non dissocié ou de l'ion monovalent C_2O_4H' , et il en résulte une augmentation également petite de la quantité de sel en solution. Comme d'ailleurs la solubilité de l'oxalate de calcium est très petite, cette augmentation est sans importance au point de vue analytique.

Il en est autrement lorsque l'on ajoute un acide fortement dissocié, comme l'acide chlorhydrique. Alors, on introduit dans la solution une grande quantité d'ion hydrogène; et par suite il disparaît, par formation de HC_2O_4' et de $H_2C_2O_4$, une quantité également grande d'ion oxalique C_2O_4'' , et, pour la remplacer, il se dissout de nouvelles quantités d'oxalate de calcium. Il en résulte qu'une partie beaucoup plus grande du précipité entre en solution, et même tout le précipité se dissout si l'on a ajouté assez d'acide chlorhydrique.

Pour cette raison, lorsqu'on veut précipiter l'ion calcium par l'ion oxalique, on emploie non pas une solution d'*acide oxalique libre*, ce qui introduirait dans la solution de l'ion hydrogène, qui est nuisible, mais de l'*oxalate d'ammonium*. Lorsque la solution du sel de calcium est fortement acide, on peut se débarrasser de l'excès d'ion hydrogène en ajoutant de l'*acétate de sodium*; l'ion acétique, étant l'ion d'un acide faible, s'unit à la plus grande partie de l'ion hydrogène en formant de l'acide acétique non dissocié, et le peu d'ion hydrogène qui subsiste ne gêne pas la précipitation.

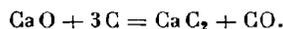
La quantité d'eau de cristallisation que contient le précipité d'oxalate de calcium est variable suivant la température; par suite, on ne peut peser le précipité tel quel pour déterminer la quantité de calcium. On peut le chauffer doucement; il se transforme alors en *carbonate de calcium* :



mais, comme il peut facilement se former alors de l'oxyde de calcium, il vaut mieux chauffer jusqu'au rouge clair, de façon à transformer tout le sel en *oxyde de calcium*.

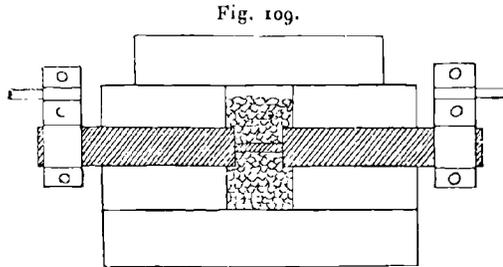
L'oxalate de calcium est une partie constitutive de certains calculs vésicaux. Il est en outre très répandu dans presque toutes les plantes. Il y existe sous différentes formes; une d'elles est facile à reconnaître sous le microscope, c'est celle des cristaux d'oxalate de calcium hydraté, octaèdres transparents, relativement gros, et rappelant par leur aspect des enveloppes de lettres.

Carbure de calcium. — En faisant agir à très haute température du carbone sur de la chaux, on obtient la réaction



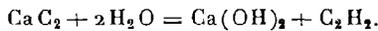
Le composé CaC_2 s'appelle *carbure de calcium*; depuis quelques années on le prépare en grandes quantités pour le transformer en acétylène (p. 492, t. I).

On réalise la réaction dans des fours électriques (la figure 109 représente un four électrique, composé simplement de pierres réfractaires), mais l'électrolyse ne joue aucun rôle dans le phénomène; le courant sert seulement à produire la température élevée dont on a besoin, et à fournir les grandes quantités d'énergie que demande la réaction.



Le carbure de calcium pur est formé de cristaux presque incolores. Le carbure industriel se présente sous l'aspect de masses d'un gris noirâtre, en morceaux irréguliers, dégageant une odeur caractéristique d'hydrogène phosphoré; cette odeur provient uniquement des impuretés. La densité du carbure est 3,22; il ne fond qu'au rouge blanc.

La réaction la plus importante du carbure consiste en ce que l'eau le décompose en hydrate de calcium et *acétylène* :



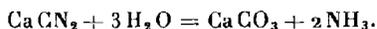
Cette réaction dégage une quantité de chaleur considérable; par suite, lorsqu'on traite par l'eau une assez grande quantité de carbure, la température peut s'élever jusqu'au rouge. Mais, dans ces conditions, l'acétylène se décompose, et l'on obtient un gaz qui éclaire mal. Aussi les meilleurs générateurs d'acétylène sont-ils ceux où le carbure tombe dans une assez grande quantité d'eau, ou qui, par tout autre arrangement, permettent d'éviter l'élévation de température.

La fabrication de générateurs d'acétylène à fonctionnement automatique paraît un problème facile à résoudre par le principe appliqué dans les appareils des pages 102 et 103, t. I; en fait, on a éprouvé de grandes difficultés. Cela tient en grande partie à la circonstance que nous venons d'indiquer; de plus, le carbure de calcium réagit déjà énergiquement avec la *vapeur d'eau*, et, par suite, il est difficile d'éviter que le dégagement de gaz ne se poursuive, alors même que l'appareil devrait être inactif.

Il est facile de mettre en évidence l'influence nuisible d'une élévation de température modérée sur l'acétylène, en faisant traverser par

le gaz un tube horizontal avant qu'il ne parvienne au brûleur. Tant que le tube est froid, la flamme donne une lumière éclatante, mais il suffit de le chauffer jusqu'au rouge sombre pour que la flamme cesse presque absolument d'être éclairante; en même temps il se dépose du charbon dans le tube.

Lorsqu'on laisse intervenir l'azote de l'air dans la réaction entre la chaux et le carbone, il se forme un composé CaCN_2 , qu'on appelle *cyanamide de calcium*. Traité à chaud par l'eau, ce composé perd son azote qui passe à l'état d'ammoniaque



Le même phénomène a lieu lentement à froid; aussi peut-on employer cette substance comme engrais azoté (*cf.* p. 63, t. II).

Silicate de calcium; verre. — On trouve dans la nature des silicates de calcium à l'état de pureté: ce sont des minéraux peu répandus et sans importance (*wollastonite*). Uni à d'autres silicates, au contraire, le silicate de calcium se rencontre très souvent comme partie constitutive des minéraux naturels.

De la même manière, le silicate de calcium n'a par lui-même aucune importance comme produit chimique; au contraire, mélangé avec les silicates des métaux alcalins, il a une importance très considérable. Ces mélanges constituent le verre, ce produit bien connu, résistant et transparent, qui joue un rôle dans tous les domaines de la vie quotidienne, de l'industrie, de l'art et de la science.

Le verre est un mélange de silicate de potassium ou de sodium avec du silicate de calcium. Telle est la composition du verre ordinaire des vitres et des objets courants. Pour des usages spéciaux, on fait entrer dans sa fabrication d'autres oxydes métalliques; on remplace aussi l'acide silicique par de l'acide phosphorique ou borique.

La composition chimique du verre de bonne qualité répond à peu près à la formule $\text{A}_2\text{CaSi}_6\text{O}_{14}$, dans laquelle A représente le potassium, ou le sodium, ou ces deux métaux à la fois. Cependant le verre ordinaire contient en général moins d'acide silicique; aussi est-il plus fusible.

Le verre est une matière amorphe, comme le montrent son isotropie et le fait qu'il n'a pas de point de fusion déterminé. Dans certains verres une partie de la masse tend à se déposer à l'état cristallin. C'est ce que l'on appelle la *dévitrification*. On s'efforce d'éviter ce phénomène en modifiant les proportions du mélange. Presque tous les verres présentent d'ailleurs de la dévitrification lors-

qu'on les maintient très longtemps à une température voisine de leur température de ramollissement ; mais, lorsque le verre est de bonne qualité, ce phénomène a lieu avec une extrême lenteur.

Tandis que les silicates alcalins se dissolvent assez vite dans l'eau, le verre résiste très bien à l'eau. Les solutions acides sont celles qui l'attaquent le moins ; l'eau pure l'attaque davantage et ce sont les solutions alcalines qui ont le plus d'action. On peut rendre la surface des ustensiles en verre moins sensible en l'exposant pendant un certain temps à l'action de la vapeur d'eau. Du reste, la résistance dépend beaucoup de la composition du verre ; elle est d'autant plus faible que le verre contient moins d'acide silicique et plus d'alcalis. En outre, on a observé cette particularité remarquable, que le verre contenant *uniquement* soit de la potasse, soit de la soude, est beaucoup plus résistant que le verre qui contient à la fois les deux alcalis.

Par désir d'économiser sur le chauffage, on avait pris l'habitude dans les verreries de fabriquer un verre très fusible et très alcalin ; la mauvaise qualité et le peu de résistance de ces verres étaient devenus des inconvénients très sérieux. Les recherches scientifiques instituées à ce sujet, et sur lesquelles nous avons donné quelques indications, fournirent bientôt le moyen d'obtenir une sorte de compromis entre les différents facteurs importants au point de vue industriel, et maintenant on fabrique en beaucoup d'endroits, en particulier à Iéna, des ustensiles en verre dont la qualité l'emporte notablement sur celle des meilleurs verres d'autrefois.

L'action de l'eau sur le verre consiste à dissoudre de l'alcali libre et du silicate alcalin ; il reste comme résidu un silicate hydraté pauvre en bases alcalines. Ce phénomène s'accélère très rapidement lorsque la température s'élève. Aucun verre ne résiste à l'action de l'eau au-dessus de 200°.

Pour *fabriquer le verre*, on part du bioxyde de silicium (silice), du carbonate de potassium ou de sodium et du carbonate de calcium. Ces divers constituants se trouvant mélangés suivant les proportions convenables, on commence par les maintenir un certain temps à la température du rouge moyen ; il se forme alors des silicates, mais il ne se produit pas de fusion, mais seulement un « frittage ». On procède ainsi pour que l'anhydride carbonique puisse s'échapper sans que le dégagement gazeux ne projette la masse des matières hors des récipients. Ensuite on fond la « fritte » à haute température, et on la maintient à cette température assez longtemps pour que les bulles de gaz puissent s'échapper, et pour que les parties non dissoutes se déposent au fond du récipient.

Le verre ainsi obtenu à l'état très fluide peut être employé tel quel lorsqu'il s'agit de le couler dans des moules. Mais, en général, on « souffle » le verre, et dans ce but il faut commencer par le rendre plus visqueux en abaissant la température. Souffler le verre revient à lui donner une forme en utilisant la *tension superficielle*. On prend avec un tube de fer qu'on appelle *la canne* une certaine quantité de verre liquide, et on la gonfle comme une bulle de savon. La forme fondamentale que l'on obtient ainsi est celle d'une sphère creuse; en tirant parti de la pesanteur, de la force centrifuge, et surtout en chauffant et en refroidissant d'une façon convenable les différentes régions de la pièce, on peut obtenir des formes très variées.

Un grand nombre d'ustensiles, surtout ceux qui sont petits et de forme compliquée, se fabriquent en travaillant le verre au chalumeau, après lui avoir donné, en verrerie, la forme de *tubes* d'épaisseur et de diamètre variés. On obtient ces tubes en soufflant une sphère de verre, en faisant adhérer une tige de fer au pôle opposé à la canne, puis en éloignant rapidement l'un de l'autre les deux points où le verre est attaché. Il se forme ainsi un ellipsoïde très allongé, dont la partie médiane ne diffère pas notablement d'un cylindre. Pour travailler le verre au chalumeau, on met en œuvre les mêmes moyens que pour le souffler, la tension superficielle et la chaleur convenablement appliquée.

Après avoir donné leur forme aux objets de verre, il faut les refroidir, et avec d'autant plus de soin qu'ils sont plus épais et plus grands. L'opération du refroidissement consiste à ne laisser s'abaisser que très lentement la température du verre. Dans le verre refroidi rapidement il existe toujours des tensions intérieures qui se produisent de la façon suivante. Lorsqu'on refroidit rapidement, la surface prend vite une température basse, et la couche extérieure du verre se solidifie tandis que l'intérieur est encore très chaud. Le volume extérieur de la pièce de verre obtenue est en rapport avec le volume qu'occupait l'intérieur du verre à sa température élevée; quand toute la pièce est refroidie, l'intérieur du verre tend à diminuer de volume, et exerce par suite sur la couche extérieure une tension dirigée vers l'intérieur. Dans le verre épais refroidi rapidement, cette tension est si considérable que les « larmes de verre » ainsi traitées tombent subitement en morceaux pour peu qu'on en écaille la surface. Si, au contraire, on veille à ce que le refroidissement soit lent, les diverses parties du verre ont toujours des températures suffisamment égales, et il ne peut se produire de tension.

Pour les verres de forme régulière, par exemple les tubes cylin-

driques de verre, il est inutile en général de ménager le refroidissement, parce que les tensions se répartissent d'une façon symétrique, et peuvent même dans certaines circonstances avoir une utilité.

Le verre formé de silicate de calcium pur et d'un silicate alcalin pur est incolore. Pour les qualités de verre inférieures on emploie des matériaux moins purs; la présence du fer, qui manque rarement, est la cause de la coloration bien connue du verre à bouteilles, dont les teintes vont du vert noirâtre au brun. De plus, on emploie souvent, au lieu du carbonate de sodium, le sulfate de sodium qui coûte moins cher; on ajoute à ce sulfate du charbon pour qu'il se forme du sulfite de sodium, qui, sous l'action de l'acide silicique, donne plus facilement du silicate. Le verre ainsi préparé contient en général un peu de sulfate de sodium, ou même de sulfure de sodium, dont la présence peut dans certains cas occasionner des erreurs considérables dans les recherches chimiques.

On obtient les *verres de couleur* par addition de divers oxydes métalliques. Ainsi l'*oxyde de cobalt* donne du verre bleu; l'*oxyde de cuivre* et l'*oxyde de chrome*, du verre vert; l'*oxyde de fer*, du verre de teintes allant du jaune au brun; l'*oxyde de manganèse*, du verre violet. Le verre a d'ailleurs la propriété remarquable de dissoudre certains métaux à l'état de *solutions colloïdales*. Il se produit alors des colorations très intenses: rouge pur dans le cas du cuivre ou de l'or, jaunes dans le cas de l'argent. Le *carboné* également se dissout dans le verre en fusion et lui donne une coloration jaune brun intense.

Le *verre blanc* se prépare par addition de phosphate de calcium (cendre d'os) ou de bioxyde d'étain. Ces substances ne se dissolvent pas dans le verre, et par suite le rendent blanc et opaque.

Poids de combinaison du calcium. — Malgré la grande importance de ce nombre, qui intervient dans toutes les analyses de minerais et d'eaux, on a longtemps employé la valeur $\text{Ca} = 40$, qui avait été déterminée d'une façon très insuffisante. C'est seulement dans ces derniers temps qu'ont été exécutées des recherches d'une précision convenable, qui ont montré que $\text{Ca} = 40,1$.



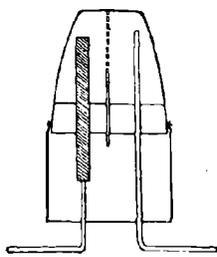
CHAPITRE XXIV.

MAGNÉSIUM.

Généralités. — Le magnésium se comporte par rapport au calcium comme le sodium par rapport au potassium. Cette relation ne s'exprime pas seulement dans les poids de combinaison, mais aussi dans les analogies avec les autres termes du groupe. En effet, le magnésium se rencontre encore plus fréquemment que le calcium, et par ses propriétés il diffère plus du calcium que celui-ci ne diffère des éléments correspondants à poids de combinaison plus élevé, le strontium et le baryum.

Que les sels de magnésium contiennent un métal élémentaire, on le tenait pour certain depuis les découvertes de Davy touchant le potassium et le sodium. Mais le métal lui-même fut isolé, pour la première fois, par Bunsen. Il l'obtint par électrolyse du chlorure fondu.

Fig. 110.



On peut faire cette électrolyse comme expérience de cours, si l'on emploie comme électrolyte de la carnallite fondue, et qu'on se serve du dispositif de la figure 110. La cloison et l'alonge du creuset sont en pâte d'amiante, la cathode en fil de fer, l'anode est un charbon mince de lampe à arc. Il faut un courant de 3-10 ampères.

Le magnésium se prépare maintenant en très grandes quantités par électrolyse et sert à différents usages. C'est un métal blanc, assez tenace, qui se conserve très bien à l'air, s'attaque à peine dans l'eau froide, mais dans l'eau bouillante dégage lentement de l'hydrogène. Il se dissout très vite dans les acides étendus avec dégagement d'hydrogène abondant. Son point de fusion est voisin de 750° ; il est volatil au blanc vif.

Chauffé à l'air, le magnésium brûle avec une lumière blanche très

vive, qui trouve de nombreuses applications. En particulier, on peut aisément, à la lumière du magnésium, prendre des instantanés photographiques. On emploie pour cela de la poudre de magnésium sur laquelle on souffle avec une flamme, ou qu'on mélange avec du chlorate, du perchlorate ou du permanganate de potasse avant d'y mettre le feu.

Le premier procédé a l'avantage de nécessiter relativement peu de métal, surtout lorsqu'on souffle avec de l'oxygène pur à la place de l'air, et l'inconvénient que l'éclair dure relativement longtemps, en nombres ronds $\frac{3}{10}$ de seconde. Le second procédé exige une plus grande quantité de métal, mais l'éclair ne dure que $\frac{1}{10}$ de seconde ou moins. Le mélange cité en dernier lieu est d'ailleurs assez dangereux, car il fait facilement explosion; il convient donc de ne le préparer qu'en petite quantité.

On emploie encore le magnésium dans d'autres cas où l'on a besoin momentanément d'une lumière éclatante : on brûle alors le plus souvent des rubans de magnésium au moyen de lampes appropriées. Il existe aussi comme accessoire dans les corps de la pyrotechnie.

Le magnésium est un réducteur exceptionnellement puissant à chaud. Par chauffage avec de la poudre de magnésium, on peut isoler de leurs combinaisons oxygénées le silicium, le bore et la plupart des autres métaux. Dans ces réactions, le magnésium se transforme en son oxyde MgO .

Ion magnésium. — Comme les autres éléments de ce groupe, le magnésium ne forme qu'une sorte d'ions, l'ion magnésium divalent Mg^{++} . Il est incolore et se laisse facilement reconnaître par une série de réactions où il se forme des précipités. Sa chaleur de formation à partir du métal est 456^{kj} .

Parmi ses caractères particuliers, signalons le fait qu'il forme avec l'ion hydroxyle un hydrate très stable, qui se précipite par addition d'une dissolution des hydrates alcalins ou alcalino-terreux à une solution qui contient l'ion magnésium. Pour reconnaître et déterminer l'ion magnésium, on se sert surtout du phosphate ammoniaco-magnésien, $MgNH_4PO_4$, qui se précipite sous forme nettement cristalline, avec de l'eau de cristallisation, lorsqu'on additionne une solution contenant l'ion magnésium d'ion phosphate et d'ammoniaque. On emploie d'ordinaire un mélange de phosphate de soude et d'ammoniaque. Les autres métaux alcalino-terreux et tous les métaux lourds doivent, au préalable, avoir été éliminés de la solution, comme cela se passe d'ordinaire dans le cours régulier de l'analyse.

L'ion magnésium n'a pas d'action physiologique ou thérapeutique intense; pourtant sa saveur est nettement amère. Dans l'organisme, il ne joue pas un rôle particulier, bien que son abondance à la surface de la terre doive faire qu'il soit presque toujours présent.

Hydrate de magnésium et oxyde de magnésium. — Des solutions où l'ion magnésium se rencontre avec l'ion hydroxyle se sépare aussitôt un hydrate de magnésium sous forme d'un précipité blanc légèrement gélatineux. Ce dernier est difficilement soluble dans l'eau, mais pourtant d'une façon appréciable, car il produit des taches bleues très nettes sur le papier de tournesol mouillé. D'après les lois connues (p. 9, t. II), la solubilité diminue dans des solutions contenant de l'hydroxyle. La présence d'ion magnésium agit dans le même sens, s'il ne se produit pas de combinaisons nouvelles.

Une contradiction apparente avec ce qui précède est fournie par le fait que la magnésie se dissout notablement dans l'ammoniaque et encore mieux dans les sels ammoniacaux, par exemple le chlorhydrate d'ammoniaque. L'explication est la suivante : l'ammoniaque est une base peu dissociée; si donc une solution renferme à la fois l'ion ammonium et l'ion hydroxyle, ceux-ci se combineront en majeure partie pour former l'hydrate d'ammonium non dissocié, ou son anhydride, l'ammoniaque. Si nous versons maintenant de l'eau sur une quantité d'hydrate de magnésium, on vient de voir qu'une petite quantité se dissoudra avec formation d'ion magnésium et d'ion hydroxyle. Si l'on ajoute de l'ion ammonium en grande quantité, la plus grande partie de l'ion hydroxyle sera éliminée, et il faudra qu'une nouvelle quantité d'hydrate de magnésium entre en dissolution pour que le produit de solubilité (p. 9, t. II) soit atteint. Les nouvelles quantités d'ion hydroxyle introduites dans la solution sont de nouveau entraînées, et ainsi de suite jusqu'à ce que tout l'hydrate de magnésium soit dissous, ou que l'équilibre entre les ions hydroxyle et ammonium soit atteint.

Si l'on ajoute à une solution ammoniacale de ce genre de la potasse ou de la soude en excès, l'hydrate de magnésium se précipite. Ceci a lieu après que tout l'ion ammonium s'est transformé en ammoniaque, et qu'un excès d'ion hydroxyle est présent dans la solution.

Cette propriété de l'hydrate de magnésium sert de caractère important pour l'analyse.

Sous l'action de la chaleur, l'hydrate de magnésium perd très facilement de l'eau et se transforme en anhydride MgO (oxyde de magnésium ou magnésie). Celle-ci est une poudre blanche très légère qui

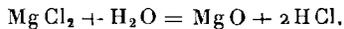
s'obtient d'ordinaire par calcination du carbonate basique de magnésium dont il sera question plus loin et qui s'appelle à cause de cela *magnesia usta* ou *magnésie calcinée*. Elle sert en médecine comme alcali doux.

La magnésie résiste sans fondre à des températures très élevées, ce qui permet de l'employer au revêtement des fourneaux où l'on produit de hautes températures. La même circonstance rend compte aussi de la grande puissance lumineuse du magnésium en combustion.

Mélangée avec de l'eau, la magnésie faiblement calcinée s'unit avec l'eau et reforme, sous l'action d'une douce chaleur, l'hydrate de magnésium. La magnésie fortement calcinée se modifie, devient cristalline et perd la faculté de se combiner à l'eau.

Pour les usages techniques, on prépare la magnésie soit par calcination du carbonate de magnésium naturel (*voir* ci-dessous), soit par décomposition du chlorure de magnésium au moyen de la chaux; ce chlorure se trouve en grandes quantités dans les résidus de la préparation du chlorure de potassium au moyen de la carnallite.

Chlorure de magnésium. — C'est un sel très soluble, déliquescent à l'air, qui cristallise à froid de ses solutions très concentrées avec $6\text{H}_2\text{O}$. Le sel contenant de l'eau de cristallisation ne se laisse pas déshydrater par la chaleur sans décomposition, car il perd de l'acide chlorhydrique avec formation de magnésie ou d'un chlorure basique



On utilise cette réaction en grand pour obtenir l'acide chlorhydrique; dans ces derniers temps, elle est devenue d'autant plus importante que la source d'acide chlorhydrique jadis très importante provenant de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc commence à tarir. Aussi, les fabriques de soude qui travaillent d'après le procédé à l'ammoniaque emploient-elles, elles aussi, beaucoup la magnésie pour la décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque produit (p. 76, t. II), car le chlorure de magnésium est bien plus aisément décomposable par la vapeur d'eau que le chlorure de calcium.

Avec les chlorures de potassium ou d'ammonium, le chlorure de magnésium forme des sels doubles parmi lesquels celui que donne le chlorure de potassium, $\text{Mg Cl}_2 \cdot \text{K Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la carnallite, est le sel de potassium le plus important qu'on rencontre dans la nature. On le trouve à Stassfurt et en d'autres endroits du nord et du centre de

l'Allemagne, en grandes masses, et on le sépare en ses constituants par cristallisation à chaud. Les rapports d'équilibre assez compliqués qui régissent de semblables solutions font voir qu'il convient en général d'opérer à haute température. Si, par exemple, on chauffe la carnallite sans addition d'eau, elle fond à 176° et la plus grande partie du chlorure de potassium se sépare à l'état solide; par refroidissement, presque tout le reste de ce chlorure cristallise sous forme de carnallite et le chlorure de magnésium reste dans les eaux mères.

La plus grande partie du chlorure de magnésium, résidu de fabrication du chlorure de potassium, reste sans emploi et est jetée à la rivière. Il est à désirer qu'on trouve bientôt des moyens industriels d'arrêter cette dissipation nuisible à bien des points de vue.

Sulfate de magnésium $MgSO_4$. — C'est une substance bien connue sous le nom de *sel amer* (à cause de l'amertume qui vient de l'ion magnésium). Il cristallise d'ordinaire avec $7H_2O$ en cristaux rhombiques; mais, selon la température, il peut se transformer en un grand nombre d'autres formes contenant de 1 à $12H_2O$. Un sulfate de magnésium pauvre en eau, la *kiesérite*, existe dans les sels de Stassfurt. Le sulfate de magnésium dissous est un constituant de beaucoup d'eaux minérales, qui prennent alors le nom d'eaux amères. L'action du sel amer sur l'intestin est tout à fait semblable à celle du sel de Glauber.

Le sulfate de magnésium forme, avec les sulfates de potassium ou d'ammonium, des sels doubles de formule $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$. La combinaison avec le potassium s'appelle en minéralogie *schænite* et est utilisée comme engrais potassique.

Par **sels doubles**, on entend des combinaisons cristallines de différents sels neutres. Ces combinaisons n'existent vraiment qu'à l'état solide, car les solutions aqueuses de sels doubles montrent tout à fait les mêmes réactions que les ions des sels simples, et aucune réaction caractéristique d'ions nouveaux. La détermination des poids molaires dans ces solutions aqueuses montre aussi qu'aucune combinaison n'existe entre leurs constituants en quantité appréciable, car les abaissements des points de congélation par exemple sont égaux aux sommes des abaissements que chaque sel simple produirait dans les mêmes conditions.

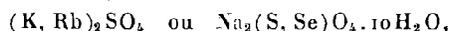
Ceci n'est vrai que pour les solutions étendues. En solution concentrée, bien des faits laissent supposer qu'une combinaison se produit d'une manière restreinte mais certaine.

D'ordinaire, les sels doubles sont plus difficilement solubles dans l'eau que leurs constituants. Si cette différence est importante, les sels doubles cristalliseront facilement des solutions où l'on aura mélangé leurs constituants. Mais, si les solubilités sont de même ordre, il dépendra de la température et des proportions des substances en présence qu'on obtienne par concentration des cristaux de sel double ou d'un des constituants. Dans bien des cas, on ne peut obtenir des sels doubles qu'avec des solutions renfermant un grand excès d'un des constituants. C'est le cas, par exemple, pour la cristallisation de la carnallite qui n'a lieu que dans des solutions renfermant un grand excès de chlorure de magnésium.

La composition des sels doubles est en général telle que les sels simples aient un ion commun, soit le cation, soit l'anion. Des sels doubles d'anion ou de cation différent existent aussi, mais sont beaucoup plus rares. Un sel de ce genre existe à Stassfurt sous le nom de *cainite* $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Il faut distinguer les sels doubles des sels complexes. Ces derniers peuvent se former comme les sels doubles par union de deux sels simples, mais présentent en solution des réactions nouvelles qui témoignent de la formation de nouvelles matières (ions). Plus tard, à propos de la description de certains sels complexes, on trouvera plus de détails sur cette intéressante classe de combinaisons. Les métaux alcalins et alcalino-terreux ne forment jamais les cations de sels complexes.

Il faut également distinguer les sels doubles des mélanges isomorphes. Ceux-ci naissent dans la cristallisation en commun de sels isomorphes. Ainsi une solution mixte de sulfate de potassium et de sulfate de rubidium, ou de sulfate de soude et de séléniat de soude, donne des cristaux qui semblent également être la somme de leurs deux éléments. Ces mélanges se distinguent des sels doubles parce qu'ils n'ont lieu en proportions définies que par hasard, et parce que leur composition varie d'une manière continue avec celle de la solution dont ils se séparent. Leur composition ne peut donc pas se représenter par une formule chimique ordinaire, mais seulement par une formule à coefficients indéterminés ou variables, et on l'écrit généralement sous une forme telle que



en mettant entre parenthèses, séparés par une virgule, les éléments qui se remplacent mutuellement en proportions arbitraires.

Les sels doubles, au contraire, sont toujours formés en proportions

stoechiométriques et par suite se laissent représenter par une formule chimique à coefficients entiers bien déterminés.

Carbonate de magnésium $MgCO_3$. — C'est un sel très difficilement soluble dans l'eau, qui se trouve en grande quantité dans la nature. En minéralogie, il se nomme *magnésite* ou *bitterspath*, et cristallise en rhomboédres isomorphes avec ceux du spath calcaire.

Si l'on met en présence deux solutions aqueuses qui contiennent l'une l'ion magnésium, l'autre l'ion acide carbonique, il se forme un précipité blanc gélatineux, en même temps qu'il se dégage de l'anhydride carbonique. Ce précipité n'est pas du carbonate de magnésium pur, mais un mélange variable de carbonate et d'hydrate. Plus la température est élevée et plus la dilution est grande, plus le précipité contient d'hydrate et moins il contient de carbonate. Lavé à l'eau et desséché à basse température, ce carbonate basique de magnésium est livré au commerce sous forme d'une poudre légère et volumineuse; on l'emploie en médecine comme alcali doux, sous le nom de magnésie blanche (*magnesia alba*).

La cause de cette réaction est dans l'hydrolyse que subissent les carbonates et dans l'insolubilité de l'hydrate de magnésium. Les solutions aqueuses de carbonate de chaux s'hydrolysent également et l'ion carbonate CO_3'' fournit sous l'influence de l'eau les ions HCO_3' et OH' . Mais, comme l'hydrate de calcium est bien plus soluble que le carbonate, le produit de solubilité du premier n'est pas atteint malgré la présence d'hydroxyle et la solution, tout en réagissant à la manière d'une base, ne laisse pas déposer d'hydrate. De même, lorsque les ions Ca^{++} , CO_3'' , HCO_3' et OH' sont en présence, comme cela arrive dans la précipitation d'un sel de calcium par un carbonate soluble, le produit de solubilité du carbonate de calcium est atteint bien avant celui de l'hydrate, et il se précipite du carbonate neutre malgré l'hydrolyse. Dans le cas du magnésium, au contraire, le produit de solubilité de l'hydrate est atteint à peu près au même moment que celui du carbonate.

Avec le carbonate basique, on peut préparer un carbonate neutre en le délayant dans l'eau et faisant passer un courant d'acide carbonique. Il se forme, au bout de quelque temps, des croûtes cristallines de carbonate hydraté $MgCO_3 + 3H_2O$. En le traitant par beaucoup d'eau, surtout à chaud, il redonne le carbonate basique.

Avec les carbonates alcalins, le carbonate de magnésium forme différents sels doubles. L'un d'eux, $MgCO_3 \cdot KHC O_3 \cdot 4H_2O$, se sépare lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique sous pres-

sion dans une solution de chlorure de potassium où l'on a délayé du carbonate de magnésium; il se forme en même temps du chlorure de magnésium qui reste en solution. En traitant le sel double par la vapeur d'eau sous pression, il se décompose en carbonate de potassium qui se dissout et en carbonate de magnésium qui se sépare; en même temps il se dégage de l'anhydride carbonique. On utilise ces réactions pour la préparation du carbonate de potassium au moyen du chlorure (p. 29, t. II).

Un autre sel double du carbonate de magnésium est celui qu'il forme avec le carbonate de calcium. Il forme de puissants massifs montagneux et s'appelle, en minéralogie, *dolomie*. Sa formule est $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

On regardait autrefois la dolomie comme un mélange isomorphe des deux carbonates, qui sont en réalité isomorphes. Pourtant la composition définie qui répond à la formule avait déjà fait supposer une combinaison chimique, et récemment on a démontré que la dolomie, bien qu'elle cristallise aussi en rhomboèdres, appartient pourtant à une autre forme du système rhomboédrique que les deux carbonates; elle ne lui est donc pas isomorphe tout en lui ressemblant beaucoup. Un autre argument contre l'isomorphisme est celui que les propriétés de la dolomie, sa densité par exemple, ne sont pas la moyenne des propriétés de ses constituants, comme cela a lieu dans les mélanges isomorphes véritables, mais s'en écartent de quantités appréciables, ce qui est un nouvel indice de combinaison chimique.

Il y a de nombreux spaths calcaires qui contiennent du carbonate de magnésium et tout aussi nombreux sont les spaths magnésiens qui contiennent de la chaux. Ce sont là de véritables mélanges isomorphes. Mais la teneur du mélange ne dépasse jamais quelques centièmes. Ceci se rattache au fait que beaucoup de corps isomorphes ne peuvent pas cristalliser ensemble en toutes proportions, mais seulement jusqu'à une certaine limite. Il faut rapprocher ce fait de la solubilité mutuelle limitée de certains liquides. Ainsi le spath calcaire peut recevoir, par isomorphisme, quelques centièmes de spath magnésien et réciproquement, après quoi la limite du mélange est atteinte, et aller plus loin n'est pas possible. De même l'éther peut recevoir quelques centièmes d'eau et l'eau environ 10 pour 100 d'éther, mais pas davantage.

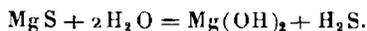
Phosphates de magnésium. — Les combinaisons de l'acide phosphorique avec le magnésium n'ont, en général, aucun intérêt théorique ni pratique, sauf le *phosphate ammoniac-magnésien* dont on

a déjà parlé et qui se forme lorsque les ions nécessaires sont en présence. Il se sépare alors sous forme d'un précipité très difficilement soluble dans l'eau chargée d'ammoniaque; il a la constitution $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et se trouve aussi dans la nature, là où les conditions requises ont été remplies (*struvite*). Par la chaleur, il perd de l'ammoniaque et de l'eau, et se transforme en pyrophosphate de magnésium $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. C'est sous cette forme qu'on pèse le précipité. Il est très soluble dans les acides, l'eau pure le décompose, mais on peut le laver dans l'eau ammoniacale. Toutes ces propriétés s'expliquent par la loi de l'action de masse.

Comme tous les réactifs sont réciproques, on peut aussi bien se servir de l'ion phosphate comme réactif de l'ion magnésium que de l'ion magnésium comme réactif de l'ion phosphate. Pour ce dernier but, on emploie la « mixture magnésienne », mélange de chlorure de magnésium, de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque dissous dans l'eau. Quand cette mixture rencontre en solution l'ion phosphate, le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien ne tarde pas à se faire, et sert à doser l'acide phosphorique (par exemple dans les engrais artificiels).

Parmi les autres anions, celui de l'acide arsénique est seul à produire un précipité de ce genre. On s'en sert pour précipiter et doser l'acide arsénique. Une confusion avec l'acide phosphorique est facile à éviter à cause de la façon différente dont se comportent les solutions primitives vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré.

Sulfure de magnésium. — En chauffant fortement du magnésium métallique dans la vapeur de soufre, on obtient le sulfure de magnésium, MgS , sous forme d'une masse jaune-grisâtre. L'eau le décompose en hydrogène sulfuré et magnésie



On s'explique ainsi que l'action de l'hydrogène sulfuré sur la magnésie ou du sulfhydrate d'ammoniaque sur les sels de magnésium en solution ne fournisse pas de sulfure de magnésium, mais, dans le second cas, un simple précipité de magnésie.

Par contre, on peut obtenir une solution d'un sulfhydrate de magnésium $\text{Mg}(\text{HS})_2$ en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau où l'on a délayé de l'hydrate de magnésium. La magnésie se dissout lentement mais abondamment; pourtant la liqueur obtenue est très instable et par concentration se décompose entièrement en magnésie et hydrogène sulfuré.

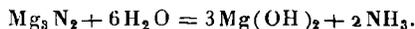
On reconnaît là les réactions qui ont été signalées à propos de sulfure de calcium (p. 113, t. II), avec les seuls changements qu'amène l'insolubilité de l'hydrate de magnésium. L'instabilité des combinaisons sulfurées de magnésium en est accrue, car l'hydrate qui se sépare à l'état solide n'intervient plus dans l'équilibre par sa masse, et une décomposition ultérieure dans le même sens est possible.

Les silicates de magnésium sont extraordinairement répandus dans la nature. Le *talc* et l'*olivine* sont des silicates de magnésium anhydres, la *stéatite* (*speckstein*) et la *serpentine* sont des silicates hydratés. De plus, de nombreux silicates complexes contiennent comme constituant du silicate de magnésium.

De tous les silicates de métaux légers, ceux de magnésium sont les seuls qui résistent à l'action de l'eau et de l'acide carbonique, de sorte qu'ils peuvent se former à nouveau dans les conditions géologiques actuelles (p. 513, t. I). Ceci est particulièrement vrai pour les combinaisons hydratées; la serpentinisation permet d'observer tous les degrés de la transformation lente de l'ancienne roche en une combinaison nouvelle et stable.

Les silicates cités ont des constitutions assez variées, et, sauf l'olivine, contiennent plus de silice que les orthosilicates théoriques. Ils se distinguent par leur mollesse et leur élasticité particulières, jointes à une grande résistance aux températures élevées, qu'on utilise dans leurs applications. L'acide sulfurique les décompose en général assez facilement.

Azoture de magnésium. — L'azoture de magnésium Mg_3N_2 est une poudre jaunâtre poreuse qu'on obtient en chauffant au rouge le magnésium dans une atmosphère d'azote ou de gaz ammoniac. L'eau la décompose violemment en ammoniacque et hydrate de magnésium



On peut, de la sorte, préparer l'ammoniacque avec de l'azote libre (p. 478, t. I), mais c'est un moyen beaucoup trop cher pour les applications pratiques.



CHAPITRE XXV.

STRONTIUM, BARYUM ET GLUCINIUM.

Généralités. — Au calcium se rattachent deux métaux dont le poids de combinaison est plus élevé, qui lui ressemblent à bien des égards, et se comportent par rapport à lui comme le rubidium et le césium par rapport au potassium. Ceci s'exprime non seulement dans les différences correspondantes des poids de combinaison, mais dans les relations d'isomorphisme, dans les rapports de fréquence à la surface de la terre, et dans bien d'autres relations. Le résumé général de ces concordances sera donné à la fin de l'Ouvrage.

Ces deux métaux sont le strontium et le baryum. Ils sont bien plus rares que le calcium, mais ce ne sont pas des éléments rares au même sens que le rubidium et le césium. Ils sont même assez abondants pour avoir été caractérisés comme éléments dès le XVIII^e siècle (le strontium en 1792 par Hope, le baryum en 1774 par Scheele), et pour que leurs combinaisons aient trouvé emploi dans mainte application.

Le **strontium** a pour poids de combinaison 87,6 et se trouve dans la nature principalement à l'état de sulfate et de carbonate. Le strontium métallique s'obtient assez facilement par électrolyse du chlorure fondu, ou par action de l'amalgame de sodium sur une solution concentrée de chlorure de strontium et distillation de l'amalgame ainsi obtenu pour en séparer le mercure. C'est un métal jaunâtre, tenace, qui agit énergiquement sur l'eau déjà à la température ordinaire.

Le strontium forme exclusivement l'ion divalent Sr^{++} , dont les solutions sont incolores et dont la chaleur de formation est 501^{ki}.

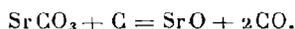
Oxyde de strontium, SrO . — On l'obtient en calcinant le carbonate ou, mieux encore, le nitrate. La dissociation du carbonate de strontium se produit beaucoup plus difficilement que celle du carbonate de calcium, c'est-à-dire qu'à température égale sa tension de

dissociation est beaucoup moindre (p. 102, t. II). L'oxyde de strontium s'unit à l'eau avec dégagement d'une grande quantité de chaleur pour former un hydrate. Ce dernier peut s'obtenir directement à l'aide du carbonate, qu'on chauffe dans un courant de vapeur d'eau; la décomposition a lieu alors plus facilement que sans cet artifice. Cela tient d'une part à ce que la vapeur d'eau abaisse la pression partielle de l'anhydride carbonique, d'autre part à ce qu'on forme l'hydrate au lieu de l'oxyde qui exige plus de chaleur.

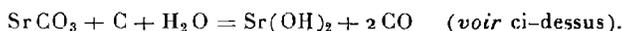
L'hydrate de strontium est plus soluble dans l'eau que l'hydrate de calcium. De la solution saturée à chaud il se sépare par refroidissement des cristaux hydratés $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. La solution présente les propriétés d'une base énergique, et la mesure de la conductibilité électrique révèle une dissociation avancée en ions $\text{Sr}^{\cdot\cdot}$ et $2\text{OH}'$.

Le carbonate de strontium existe en minéralogie où il porte le nom de *strontianite*. Il cristallise, dans le système rhombique, en formes isomorphes de celles de l'aragonite (p. 100, t. II); on ne lui connaît pas de forme spathique. Dans les solutions aqueuses où se rencontrent à la fois les ions $\text{Sr}^{\cdot\cdot}$ et CO_3'' , le carbonate de strontium se précipite sous forme d'un dépôt blanc, qui ne tarde pas à devenir cristallin, très difficilement soluble dans l'eau.

La strontianite sert de point de départ pour l'obtention d'autres composés du strontium. On peut facilement préparer d'autres sels, car l'acide carbonique est chassé par presque tous les acides. Pour transformer la strontianite en hydrate de strontium (ce qui est important à cause de l'usage de cet hydrate dans l'industrie du sucre), on peut la chauffer dans un courant de vapeur d'eau. Par chauffage avec du charbon on la transforme en oxyde de strontium



La vapeur d'eau facilite la réaction

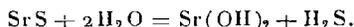


Sulfate de strontium, SrSO_4 . — C'est un sel blanc très difficilement soluble dans l'eau, qui se trouve dans la nature sous le nom de *célestine* (à cause de sa couleur bleue très fréquente due à des impuretés). La célestine cristallise en formes rhombiques et est isomorphe de l'anhydrite. Lorsque des ions $\text{Sr}^{\cdot\cdot}$ et SO_4'' sont en présence dans une solution aqueuse; il se forme un précipité blanc de sulfate de strontium. La solubilité du sel le place à la limite des applications à l'analyse; aussi la diminue-t-on, s'il y a lieu, par addition d'alcool.

Pour transformer le sulfate de strontium en d'autres sels, on le réduit par le charbon en sulfure de strontium



ce dernier se laisse facilement décomposer par les acides. Si l'on veut préparer l'hydrate, on chauffe le sulfure dans un courant de vapeur d'eau



On peut aussi, par une cristallisation systématique en solution aqueuse, décomposer le sulfure en hydrate cristallisé et sulfhydrate qui reste dans la solution, comme pour le calcium (p. 113, t. II); de la solution on peut chasser l'hydrogène sulfuré par ébullition et achever ainsi la séparation.

Azotate de strontium, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. — C'est un sel qui cristallise anhydre, est facilement soluble dans l'eau, et s'emploie en pyrotechnie pour l'obtention de feux rouges. A cet effet, on le mélange avec du chlorate de potasse et une substance inflammable, du soufre ou du charbon. Le strontium a la propriété de colorer les flammes en rouge, ce qui permet de le reconnaître facilement, car la coloration apparaît aussi dans la flamme du bec Bunsen. A l'analyse spectrale, cette lumière éclatante se montre assez complexe; la ligne la plus caractéristique est une ligne très nette dans le bleu.

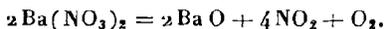
Baryum, Ba. — Son poids de combinaison est 137,4 et il existe dans la nature sous forme de sulfate et de carbonate.

Le *baryum métallique* est de couleur jaune, fond au rouge et agit plus énergiquement sur l'eau que le calcium et le strontium. On vérifie ici les mêmes relations que dans la série des métaux alcalins, savoir que les éléments réagissent d'autant plus fortement sur l'oxygène et les composés oxygénés que leur poids de combinaison est plus élevé.

On prépare le baryum métallique par les mêmes méthodes qui ont été indiquées pour le strontium. Il n'a trouvé encore aucun emploi.

Le baryum ne forme que l'ion divalent Ba^{++} , qui est incolore et toxique. Il se laisse facilement reconnaître par le précipité exceptionnellement insoluble qu'il forme avec l'ion sulfate SO_4^{--} .

Oxyde de baryum, BaO . — C'est une masse blanche, dense, cristalline qu'on obtient le plus souvent en décomposant l'azotate par la chaleur; du peroxyde d'azote et de l'oxygène se dégagent, et il reste l'oxyde



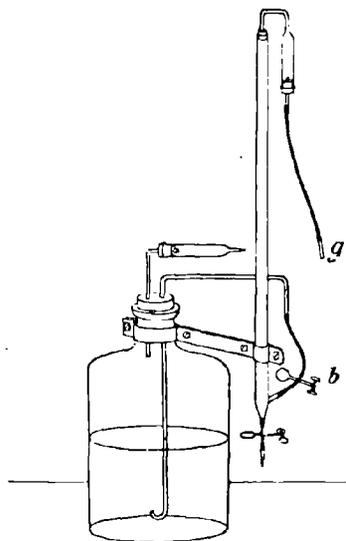
Le carbonate de baryum perd son acide carbonique à une température si élevée, qu'il ne se prête pas à la préparation de l'oxyde.

L'oxyde s'unit à l'eau avec dégagement d'une grande quantité de chaleur pour former l'*hydrate de baryum* ou *baryte* $Ba(OH)_2$. Celle-ci est encore plus soluble dans l'eau que l'hydrate de strontium et cristallise comme lui des solutions saturées à chaud en gros cristaux contenant $8H_2O$. Une solution saturée à la température ordinaire contient 3,7 pour 100 d'hydrate, elle est donc sous le rapport de l'hydroxyle à peu près $\frac{1}{4}$ normale (p. 222, t. I).

La baryte trouve bien des applications. On l'utilise en solutions étendues pour le dosage des acides (p. 223, t. I); elle se prête particulièrement à cet usage, parce qu'elle attaque beaucoup moins le verre qu'une solution équivalente de potasse ou de soude, et parce que ses solutions ne peuvent se charger d'acide carbonique, car le carbonate de baryum est un sel très difficilement soluble, qui se sépare dès qu'il se forme. Cette dernière circonstance est importante, car la présence d'acide carbonique trouble la réaction des indicateurs alcalimétriques et nuit par suite à l'exactitude des mesures. Pour que l'acide carbonique de l'air ne change pas la teneur de la solution, on munit le flacon et la burette qui servent pour l'eau de baryte de tubes de sûreté qui contiennent de la chaux sodée, et on les met en communication d'une manière permanente, comme le représente la figure 111. On remplit la burette en aspirant par le tube de caoutchouc *g* et en ouvrant la pince de serrage *b*.

La baryte sert encore en chimie analytique lorsqu'il s'agit d'employer une base forte dont l'excès puisse être chassé commodément. C'est ainsi qu'on sépare le magnésium du potassium et du sodium, en préparant les sulfates et mélangeant à leur solution un excès de baryte. Les trois éléments se transforment de la sorte en leurs hydrates; l'hydrate de magnésium se dépose, tandis que les autres restent en solution avec l'excès de baryte. Si maintenant on fait passer un courant d'acide carbonique, la baryte s'élimine sous forme

Fig. 111.

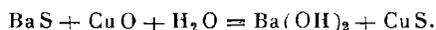


de carbonate, et après filtration on a dans la solution les deux carbonates alcalins. Le précipité est formé de sulfate de baryum, de carbonate de baryum et d'hydrate de magnésium; on le traite par l'acide sulfurique étendu, qui dissout le magnésium sous forme de sulfate, pendant que tout le baryum se transforme en sulfate. Une filtration permet de les séparer aisément.

On peut pareillement employer la baryte pour des usages techniques.

On a déjà vu (p. 55, t. II) qu'on peut préparer la potasse ou la soude pure en les remplaçant des sulfates par la baryte.

La baryte se prépare principalement au moyen du sulfate de baryum, qu'on réduit en sulfure par le charbon et qu'on transforme en hydrate par la vapeur d'eau; comparer avec les réactions correspondantes pour le strontium. On peut aussi débarrasser la solution de son soufre en la faisant bouillir avec un oxyde métallique, par exemple l'oxyde de cuivre



Sulfate de baryum, BaSO_4 . — On le trouve assez abondamment dans la nature sous le nom de *spath pesant* ou *barytine*. Le nom de ce minéral vient de la densité remarquable que présente ce composé du baryum, comme d'ailleurs tous les autres; la densité de la barytine est 4,5, alors que celle de la plupart des minéraux non métalliques est à peu près 2,5.

Le sulfate de baryum cristallise dans le système rhombique et est isomorphe avec l'anhydrite et la célestine. Il se forme chaque fois que les ions Ba^{++} et SO_4^{--} se rencontrent, et se dépose aussitôt, à cause de sa très faible solubilité, sous forme d'un précipité blanc très dense. L'emploi des sels de baryum solubles, c'est-à-dire de l'ion baryum, pour reconnaître et doser l'ion sulfate a déjà été indiqué à plusieurs reprises.

Comme l'acide sulfurique est un acide fort, les autres acides ne dissolvent pas sensiblement le sulfate de baryum. Comme d'ailleurs le baryum ne peut en aucune manière fournir d'autres ions plus complexes, il n'y a aucun moyen de dissoudre dans un liquide le sulfate de baryum. On ne peut le dissoudre que dans certaines substances qui n'agissent pas comme ionisants, par exemple dans l'acide sulfurique concentré. Mais, sitôt qu'en diluant la liqueur avec de l'eau on laisse apparaître des ions, le sulfate de baryte se reprécipite.

A cause de sa résistance aux agents chimiques, le spath pesant naturel, taillé en plaques, sert au revêtement d'appareils industriels

où l'on manie des acides forts. Le sulfate de baryum préparé artificiellement sert de couleur et de badigeon sous le nom de « blanc permanent ». On le prépare en dissolvant le carbonate de baryum naturel dans l'acide chlorhydrique, décantant et précipitant par l'acide sulfurique. Il se reforme de l'acide chlorhydrique qui peut servir à dissoudre de nouvelles quantités de carbonate.

Pour transformer le sulfate de baryum en d'autres composés du baryum, on le réduit par le charbon à l'état de sulfure, que les acides décomposent facilement en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Par fusion avec un carbonate alcalin en excès, il se transforme en carbonate de baryum ; le sulfate alcalin qui s'est formé peut être enlevé par des lavages.

Carbonate de baryum, BaCO_3 . — Il existe dans la nature en cristaux rhombiques (*withérite*) isomorphes de l'aragonite et de la strontianite. C'est une matière première commode, qui sert à préparer les autres sels de baryum par décomposition au moyen d'un acide. La transformation en oxyde par l'action de la chaleur ne peut s'effectuer, car la température de dissociation mesurable est trop élevée.

Par mélange des ions Ba^{++} et CO_3^{--} on obtient du carbonate de baryum sous forme d'un précipité blanc facilement soluble dans presque tous les acides.

Dans la chimie des préparations, le carbonate de baryum pur trouve un emploi très étendu pour la préparation des sels de baryum des différents acides. Ces sels cristallisent en général bien et se laissent par suite aisément débarrasser des impuretés. Leur propriété la plus importante est de se prêter à la préparation des acides libres à l'état de dissolutions aqueuses, car ils sont tous décomposés par l'acide sulfurique avec précipitation de sulfate de baryum, ce qui laisse l'acide correspondant à l'état libre dans la solution. On a déjà donné des exemples de ce procédé (par exemple, p. 252, t. I).

Chlorure de baryum, BaCl_2 . — On l'obtient en dissolvant la *withérite* ou le sulfure de baryum (obtenu par le sulfate et le charbon) dans l'acide chlorhydrique. Il cristallise par évaporation de ses solutions en cristaux denses, brillants, contenant $2\text{H}_2\text{O}$, qui ne perdent leur eau qu'à une température assez élevée. A la différence des chlorures des autres métaux du groupe, le chlorure de baryum ne perd pas d'acide chlorhydrique par déshydratation, et garde sa réaction neutre.

Le chlorure de baryum sert dans les laboratoires comme réactif de l'ion sulfate.

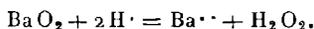
Azotate de baryum, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. — C'est un sel assez peu soluble dans l'eau, dont on se sert dans l'analyse à la place du chlorure de baryum lorsqu'on ne veut pas introduire d'ion chlore dans la solution. Si l'on ajoute à une solution saturée du sel de l'acide azotique libre, il ne tarde pas à se former un précipité cristallin d'azotate de baryum. Le même phénomène se produit si l'on verse de l'acide azotique dans la solution d'un autre sel de baryum.

Cette réaction n'est pas particulière à l'azotate de baryum, elle repose sur le développement de l'ion azotate aux dépens de l'acide azotique, de sorte que le produit de solubilité est dépassé (p. 9, t. II); mais elle se manifeste avec une netteté particulière dans le cas de l'azotate de baryum, parce que le sel est à la limite de ceux qui sont considérés comme solubles (100 parties d'eau dissolvent à 18° environ 9 parties de sel) et que son produit de solubilité est par suite aisément dépassé. Le débutant est parfois trompé par ce précipité; qu'il prend pour du sulfate de baryum, mais la structure nettement cristalline et la solubilité dans l'eau pure après décanation des eaux mères sont des différences suffisantes.

L'azotate de baryum est employé par les artificiers pour la production de feux verts. La coloration verte se produit aussi dans la flamme du bec Bunsen, surtout lorsqu'on humecte d'acide chlorhydrique l'échantillon du sel de baryum. Elle se résout au spectroscope en un spectre assez varié, qui se caractérise par une raie très nette dans le jaune vert, et une autre moins intense, mais tout aussi belle, dans le vert bleu, en plus de bandes larges assez nombreuses.

Bioxyde de baryum, BaO_2 . — On l'obtient sous forme d'une poudre blanche en exposant l'oxyde de baryum à un courant d'oxygène à une température comprise entre 450° et 550°. A température plus élevée il perd de nouveau de l'oxygène, et l'équilibre entre l'oxyde et le bioxyde solides d'une part, l'oxygène gazeux d'autre part, est régi par les mêmes lois que la dissociation du carbonate de calcium (p. 102, t. II).

Le bioxyde de baryum est important comme matière première pour la préparation de l'eau oxygénée (p. 183, t. I). A cet effet, on le traite par un acide étendu, ce qui amène la réaction



L'anion de l'acide forme le sel de baryum correspondant, par exemple



Il semblerait naturel d'effectuer cette réaction avec l'acide sulfurique, car le sulfate de baryum, pratiquement insoluble, pourrait être séparé, et il resterait une solution d'eau oxygénée. Mais cette opération n'est pas réalisable, car l'acide sulfurique n'attaque pas sensiblement le bioxyde anhydre. L'attaque se produit au contraire très facilement avec l'acide chlorhydrique, et l'on procède en saturant de bioxyde une certaine quantité de cet acide, précipitant l'ion baryum par l'acide sulfurique, et faisant réagir une nouvelle quantité de bioxyde sur la solution redevenue chlorhydrique, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'une quantité suffisante d'eau oxygénée se soit accumulée dans la solution. Alors on chasse l'ion chlore par addition de sulfate d'argent, et l'ion sulfate ainsi introduit par de la baryte.

Un autre moyen consiste à débarrasser d'abord la solution chlorhydrique par une petite quantité d'eau de baryte des oxydes métalliques qui la souillent, puis à précipiter la liqueur filtrée par la baryte. Il se sépare de nouveau du bioxyde de baryum, mais sous forme d'un hydrate cristallin, facilement décomposable par l'acide sulfurique. Par des lavages, on débarrasse l'hydrate du chlorure de baryum et on le conserve humide pour l'emploi, car, après dessiccation, il redevient difficile à décomposer.

La formule de l'hydrate est $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Glucinium. — Le glucinium occupe parmi les métaux alcalino-terreux la même place que le lithium parmi les métaux alcalins. Il a le plus petit poids de combinaison et la moindre analogie avec les autres éléments du groupe. Ses propriétés montrent une tendance nette vers le groupe suivant, celui des métaux terreux. Le poids de combinaison du glucinium est 9,1.

Le *glucinium métallique* peut se préparer par électrolyse, par réduction de l'oxyde au moyen du magnésium, du chlorure par le sodium, ou autrement. C'est un métal blanc, encore plus stable à l'air humide que le magnésium, et que l'eau n'attaque que lentement, même à chaud. Les acides étendus le dissolvent aisément avec dégagement d'hydrogène en le faisant passer à l'état d'ion.

Le glucinium, outre l'ion typique divalent Be^{++} (beryllium est synonyme de glucinium), forme encore d'autres ions oxygénés dont il sera question plus tard. De tous les métaux étudiés jusqu'ici, c'est le premier qui soit capable de former des ions différents.

L'ion *glucinium* Be^{++} est incolore et se distingue par sa saveur remarquablement sucrée. C'est ce qui a valu à l'élément le nom de *glucinium*, généralement usité en France et en Angleterre; le nom

de *beryllium* vient de son composé naturel le plus important, le béryl, qui est un silicate double d'aluminium et de glucinium.

L'ion glucinium forme différents sels, parmi lesquels le chlorure, BeCl_2 , et le sulfate, BeSO_4 , sont les plus connus. Ils sont tous solubles dans l'eau, à laquelle ils donnent une réaction acide. Ce fait provient d'un commencement d'hydrolyse, et de ce que l'hydrate de glucinium est une base faible.

L'*hydrate de glucinium*, $\text{Be}(\text{OH})_2$, est un précipité blanc gélatineux qu'on obtient en mettant en présence les ions glucinium et hydroxyle. Il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau, et n'a pas de réaction basique. Il se dissout dans les acides en formant des sels de glucinium, la chaleur le transforme en une poudre blanche d'oxyde de glucinium.

L'hydrate de glucinium est soluble dans une solution de soude ou de potasse. Comme ces bases, à cause de leur teneur en hydroxyle, devraient, d'après les principes connus, diminuer la solubilité de l'hydrate de glucinium, cette exception a besoin d'explication. Elle tient à ce fait, que la combinaison $\text{Be}(\text{OH})_2$, par séparation d'ion hydrogène, peut réagir aussi comme un acide faible. Elle donne par suite les deux ions HBeO_2' et BeO_2'' (de même que l'acide carbonique donne les deux ions HCO_3' et CO_3''), et ce sont eux, mais non l'ion glucinium Be'' , qui sont contenus dans la solution en question. On obtient la même combinaison par fusion de l'hydrate de glucinium avec de la soude et reprenant par l'eau.

Si on laisse reposer longtemps cette solution alcaline ou si on la fait bouillir, elle perd presque tout son glucinium, qui se sépare à l'état d'hydrate. Ici se pose de nouveau la question de savoir comment l'équilibre chimique préexistant a été détruit sans qu'on ait ajouté aucune substance nouvelle. La réponse est que l'hydrate de glucinium précipité est une forme nouvelle de l'hydrate, plus stable et moins soluble que celle qui se dissout dans les alcalis. En d'autres termes, la solution fraîche est sursaturée par rapport à la nouvelle forme de l'hydrate et, par suite, ne peut se conserver en sa présence. Comme la nouvelle forme n'existe pas dans les solutions fraîchement préparées, la séparation ne peut commencer qu'après que les premières traces se sont formées. Ceci se produit lentement à la température ordinaire, rapidement à chaud.

Résumé. — Les propriétés des combinaisons correspondantes des éléments du second groupe varient dans le même sens que les poids de combinaison, de sorte qu'on peut se faire un schéma commode des

faits en envisageant le sens de cette variation. Dans le Tableau ci-dessous sont énumérées les propriétés, et les flèches en regard indiquent si leurs valeurs croissent (\rightarrow) ou décroissent (\leftarrow) quand les poids de combinaison vont en croissant.

Propriétés des métaux alcalino-terreux et de leurs composés.

Poids de combinaison	\rightarrow
Aptitudes réactionnelles du métal.....	\rightarrow
Densité des éléments et des combinaisons correspondantes	\rightarrow
Propriétés basiques des hydrates.....	\rightarrow
Solubilité des hydrates.....	\rightarrow
» combinaisons halogénées et des azotates.....	\leftarrow
» sulfates.....	\leftarrow



CHAPITRE XXVI.

ALUMINIUM ET MÉTAUX TERREUX.

Généralités. — Le groupe des métaux terreux, auquel nous arrivons maintenant, se caractérise par le fait que les éléments forment des cations trivalents. Le parallélisme qui existe dans les métaux des deux premiers groupes entre le poids de combinaison et les propriétés générales, se retrouve ici, mais avec une différence essentielle. Parmi les éléments du troisième groupe, il n'y en a qu'un qui se trouve abondamment et même très abondamment à la surface de la terre. Tous les autres éléments sont extrêmement rares, leurs propriétés et leurs combinaisons sont relativement peu connues.

La diminution, déjà constatée à propos de certains membres du second groupe, des aptitudes réactionnelles vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau est encore accrue ici, au point que l'élément le plus important du troisième groupe, l'aluminium, joue maintenant un assez grand rôle dans la technique industrielle. Pareillement les propriétés basiques des hydrates, dont l'affaiblissement dans le second groupe a déjà été signalé, sont devenues si petites qu'on ne trouve plus ici de base forte. Comme précédemment, ceci vaut surtout pour les éléments à poids de combinaison faible; le premier élément que nous devons compter dans ce groupe, le bore, a à cet égard complètement décrit le cycle, puisqu'il a perdu le caractère métallique et forme un hydrate acide, l'acide borique (p. 522, t. I).

Les éléments du groupe rangés dans l'ordre des poids de combinaison sont :

Le bore.....	11	L'yttrium.....	89
L'aluminium.....	27,1	Le lanthane, etc.....	138,9
Le scandium.....	44,1	L'ytterbium.....	173

A ce propos, il faut faire les remarques suivantes :

Tandis que les poids de combinaison du bore jusqu'au lanthane

répondent à ceux du lithium au césium et du glucinium au baryum, il y a encore ici un terme supérieur, l'ytterbium, dont le poids de combinaison est 173, et pour lequel les premiers groupes n'ont pas de représentants. Il est permis de supposer que ceux-ci existent, mais n'ont pas encore été découverts.

De plus, après le lanthane nous avons mis etc. Ceci veut dire qu'à cette place il n'y a pas un élément unique, mais toute une série d'éléments très voisins qui ont à peu près les mêmes droits à l'occuper.

Cette apparition de nombreux éléments peu différents fait songer à celle des nombreuses petites planètes à l'endroit du système solaire où l'analogie faisait attendre une grosse planète.

Aluminium. — De tous les métaux légers, l'aluminium est le plus répandu à la surface de la terre. Il forme une partie constitutive de presque tous les silicates des roches cristallines, et, parmi les formations secondaires, les *argiles* et les *schistes* sont formés de silicate d'aluminium. La connaissance des composés de ce métal remonte donc aussi loin que les premières connaissances chimiques en général.

Que l'argile contienne un métal, c'est un fait qui était hors de doute depuis la découverte des métaux alcalins. Mais l'aluminium métallique n'a pas été préparé avant Wöhler, qui fit agir le sodium sur le chlorure. La préparation électrolytique du métal fut trouvée par Bunsen (1854).

Le nom d'aluminium vient d'alumen, alun; ce sel connu depuis longtemps renferme de l'aluminium.

On prépare maintenant l'aluminium en grandes quantités par électrolyse de son oxyde. L'oxyde est fondu par la chaleur que dégage le courant traversant sa masse, l'aluminium se rend à la cathode, et l'oxygène qui se sépare sur l'anode de charbon s'unit au charbon pour former de l'oxyde de carbone. Pour faciliter la fusion, on met dans le bain d'autres composés de l'aluminium, par exemple de la cryolithe (*voir* ci-dessous); comme l'oxygène se sépare plus facilement que le fluor (l'autre élément constitutif de la cryolithe), la réaction chimique n'est pas modifiée, et pour remplacer les pertes il suffit d'ajouter de l'oxyde d'aluminium.

L'*aluminium métallique* est un métal blanc, légèrement bleuâtre, qui s'altère très peu à l'air. Ceci provient de ce qu'il se recouvre très vite d'une couche extrêmement mince et adhérente d'oxyde d'aluminium, qui protège comme un vernis le métal sous-jacent. Il fond à 700° et se laisse aussi bien couler que travailler mécaniquement,

car il n'est pas dur et il est très ductile. C'est ainsi qu'on peut préparer du fil fin et des feuilles très fines analogues aux feuilles d'or et d'argent; ces feuilles sont d'un grand emploi pour l'« argenture », car elles ne noircissent pas sous l'action des gaz sulfurés. L'aluminium est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

A cause de sa légèreté (densité 2,7), de son éclat argentin et de sa stabilité à l'air, l'aluminium s'emploie beaucoup, surtout depuis que l'électrolyse permet de l'obtenir à bon compte, pour les usages domestiques, mais il ne semble pas jusqu'ici s'être encore acquis vraiment droit de cité. Cela tient sans doute à ce qu'il est bien inaltérable à l'eau pure, mais s'attaque assez fort en présence des solutions salines de toutes sortes. L'oxydation de l'aluminium se fait de plus par places, de sorte que l'ustensile acquiert des trous qui peuvent difficilement se réparer. De plus, l'aluminium est mécaniquement peu résistant.

Lorsque l'aluminium est allié au *mercure*, il prend en apparence des propriétés tout autres. On l'amalgame en frottant légèrement sa surface avec un sel de mercure, par exemple du chlorure mercurique. Les endroits qui étaient d'abord brillants de mercure, deviennent bientôt mats, et avec une rapidité presque visible il s'y produit des efflorescences mousseuses d'hydrate d'aluminium, car l'aluminium s'oxyde. Le phénomène s'explique par le fait que le métal aux endroits amalgamés forme bien la couche protectrice d'oxyde, mais qu'à cause de la fluidité de ces endroits l'oxyde ne reste pas adhérent et l'oxydation se continue. Il ne se produit donc pas d'augmentation, comme on le croirait à première vue, de l'activité chimique de l'aluminium sous l'effet du mercure (ce qui n'est pas possible théoriquement), mais l'activité chimique de l'aluminium peut se développer sans obstacle.

On utilise l'amalgame d'aluminium comme moyen de réduction. Les ustensiles en aluminium doivent pour ce motif être soigneusement tenus à l'abri du mercure.

Tandis que l'aluminium massif, même aux températures élevées, n'est attaqué par l'oxygène que superficiellement et insensiblement, le métal *finement divisé* subit rapidement au rouge une combustion à grand éclat. On peut le faire voir en tenant une feuille d'aluminium dans la flamme, ou en y insufflant du métal finement divisé comme celui qu'on utilise sous le nom d'*aluminium porphyrisé*. Pourtant il s'enflamme plus difficilement que le magnésium.

Dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués, l'aluminium se dissout avec un vif dégagement d'hydrogène. Dans l'acide azotique

il devient facilement passif, c'est-à-dire qu'il se recouvre d'une couche inattaquable à l'acide et reste ensuite sans altération. L'aluminium se dissout de plus aisément dans une solution de potasse ou de soude, avec dégagement d'hydrogène. Cela tient à la formation d'un anion oxygéné aux dépens de l'aluminium; nous y reviendrons. Certaines solutions salines, en particulier les sels ammoniacaux, dissolvent aussi assez facilement l'aluminium.

L'aluminium forme avec différents métaux des alliages dont certains sont d'un emploi industriel. Nous en dirons un mot à propos des métaux en question. Contentons-nous de dire pour le moment qu'on a fabriqué un alliage d'aluminium et de magnésium (*magnalium*), qui, paraît-il, a des propriétés précieuses et est stable à l'air.

Ion aluminium. — L'aluminium ne forme qu'un ion élémentaire, qui est trivalent, Al^{+++} ; en outre il peut entrer comme élément dans la constitution d'ions complexes.

L'ion aluminium est incolore et forme des sels généralement solubles. Ils ont une saveur astringente, mais au demeurant n'ont pas d'action physiologique notable. Comme l'hydrate d'aluminium est une base faible, les sels de l'ion aluminium présentent tous une notable *dissociation hydrolytique* et par suite ont une réaction acide. Pour les sels d'acides forts cette hydrolyse est peu importante; mais pour les sels d'acides faibles elle prend par contre des valeurs notables, surtout à chaud.

Dans les eaux naturelles, l'ion aluminium, à la différence des ions des autres métaux légers communs, n'existe pas en quantité mesurable.

Il se sépare des roches sous forme de *silicate d'aluminium*, composé extrêmement peu soluble, et par suite ne se dissout pas.

Hydrate d'aluminium. — L'addition d'une base soluble à des solutions de sels d'aluminium précipite l'*hydrate d'aluminium* $Al(OH)_3$ sous forme d'un précipité gélatineux incolore, qui perd de l'eau à l'air et se transforme au rouge en oxyde d'aluminium Al_2O_3 , d'après la formule



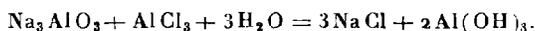
L'hydrate d'aluminium est pratiquement insoluble dans l'eau, et est une base très faible. Comme il contient trois hydroxyles, il peut former trois espèces de sels, où un, deux, ou les trois hydroxyles sont remplacés par des anions. Les sels où il reste de l'hydroxyle non remplacé s'appellent *sels basiques*, par analogie avec les sels acides

qui renferment encore de l'hydrogène non remplacé. Mais en général les sels basiques sont beaucoup moins bien caractérisés que les sels acides ; tandis que ceux-ci cristallisent le plus souvent bien, et par suite peuvent facilement se préparer à l'état pur, la forme amorphe prédomine parmi les sels basiques, entraînant la difficulté de préparer les corps purs. Aussi dans la suite ne les décrira-t-on pas spécialement.

A cause du faible développement de ses propriétés basiques et de sa solubilité extrêmement petite, l'hydrate d'aluminium est précipité par des bases solubles très faibles, comme l'ammoniaque, même en présence de sels ammoniacaux. C'est là une différence avec les hydrates des métaux alcalino-terreux, et l'on s'en sert pour séparer l'aluminium de ces derniers, particulièrement du magnésium.

La potasse ou la soude précipitent naturellement aussi l'hydrate d'aluminium de ses solutions salines. Mais il se dissout facilement dans un excès de réactif et forme des solutions limpides à réaction fortement basique. Cela provient de ce que l'hydrate d'aluminium peut aussi agir comme acide, car ses hydroxyles fournissent par dissociation de l'hydrogène (*voir plus bas*).

C'est cette faculté qu'a l'hydrate d'aluminium d'agir comme acide qui fait que l'aluminium métallique se dissout facilement dans une solution de potasse ou de soude avec dégagement d'hydrogène (p. 147, t. II). Si l'on mélange une solution de ce genre et une solution d'aluminium dans l'acide chlorhydrique, elles se précipitent mutuellement, tandis que du chlorure de sodium reste en solution. Le phénomène est représenté par l'équation



En envisageant les ions réagissants, on peut écrire



L'hydrate d'aluminium peut par perte d'eau fournir différents anhydrides, qui se comportent entre eux tout à fait comme les anhydrides de l'acide phosphorique. Un, deux ou trois poids de combinaison d'eau peuvent s'éliminer entre deux poids de combinaison de l'hydrate, et l'on obtient, outre $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$, AlO_2H et Al_2O_3 .

Tous ces composés existent dans la nature. L'hydrate normal $\text{Al}(\text{OH})_3$ est l'*hydrargillite*, $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$ (généralement mélangé à de nombreuses impuretés) est la *bauxite*, AlO_2H est le *diaspore* et Al_2O_3 le *corindon*.

La *bauxite* est importante comme matière première dans la métallurgie de l'aluminium (p. 145; t. II). Le *corindon* est un minéral qui

a des emplois importants, à cause de son extrême dureté, voisine de celle du diamant. Il cristallise en rhomboédres. Dans ses variétés à grains fins, qui se nomment *émeri*, il sert à polir le verre, l'acier et d'autres corps durs. Le corindon transparent, rendu bleu par des impuretés, est apprécié comme pierre précieuse sous le nom de *saphir*; une forme rouge, qui doit sa couleur à une légère teneur en chrome, s'appelle *rubis*, et est aussi une pierre précieuse. Des rubis petits et moins bien colorés servent de pivots dans les montres et d'autres instruments de mesure où il s'agit d'obtenir un mouvement avec le moindre frottement possible. Le corindon sous toutes ses formes est inattaquable aux agents chimiques et ne se laisse que difficilement déliter, c'est-à-dire dissoudre, par fusion avec des alcalis caustiques ou des sulfates acides.

Aluminates. — Les composés où l'hydrate d'aluminium entre comme *acide* s'appellent *aluminates*. Comme l'hydrate d'aluminium contient trois poids de combinaison d'hydrogène, il doit être regardé comme un acide tribasique; mais, comme c'est un acide très faible, les combinaisons normales, où les trois hydrogènes sont remplacés, sont difficiles à préparer et se décomposent plus ou moins en solution aqueuse par hydrolyse.

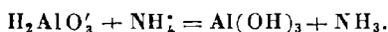
Un corps qui peut agir à la fois comme acide et comme base ne peut être qu'un acide et une base faibles. Car l'action acide suppose la présence d'ion hydrogène, l'action basique celle d'ion hydroxyle. Les deux sortes d'ions ne peuvent pas coexister avec de grandes concentrations, car ils devraient former de l'eau, corps peu dissociable. Si donc un acide est fort, c'est-à-dire produit beaucoup d'ion hydrogène, il ne peut produire beaucoup d'ion hydroxyle, mais au contraire très peu, la quantité déterminée par l'équilibre des deux ions dans l'eau. La même chose est vraie des bases fortes.

Les solutions aqueuses des aluminates contiennent, comme cela arrive pour l'acide phosphorique, trois anions différents, l'anion monovalent $\text{H}_2\text{AlO}'_3$, l'anion divalent HAlO''_3 et l'anion trivalent AlO'''_3 . Comme il s'agit d'un acide faible, le premier, l'ion monovalent, sera prédominant.

Parmi les aluminates, on connaît surtout les composés *sodiques* qui répondent aux trois types : NaH_2AlO_3 , Na_2HAlO_3 , et Na_3AlO_3 . Ce sont des corps solubles dans l'eau, mal cristallisés, dont les solutions sont fortement alcalines et très instables. Si l'on conserve de semblables solutions, surtout celles du premier et du second type, au bout de quelque temps elles perdent une grande partie de leur alu-

mine, qui se retrouve au fond du vase sous forme d'un dépôt cristallin. Ceci se produit pour les mêmes causes que dans le cas de la glucine (p. 142, t. II) : l'alumine cristallisée est une forme *plus stable* que l'alumine *amorphe* et gélatineuse, et c'est pourquoi les solutions saturées de la dernière sont sursaturées par rapport à la première. Sitôt donc que les premiers cristaux de la forme plus stable ont apparu, la séparation commence et elle ne cesse que lorsqu'un nouvel état d'équilibre est atteint.

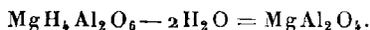
L'alumine n'est pas soluble dans l'ammoniaque, car les propriétés basiques de celle-ci sont trop faibles. En d'autres termes, lorsqu'on mélange l'ion ammonium et l'ion aluminate, ils forment les combinaisons non dissociées ammoniaque et alumine, d'après l'équation



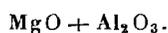
Ceci est utilisé en analyse.

Lorsqu'il s'agit de précipiter l'alumine d'un aluminate, on peut bien se servir d'un acide, mais un excès d'acide redissout l'alumine, ce qui rend difficile une séparation exacte. Mais, si l'on ajoute à la solution d'un aluminate un sel *ammoniacal*, la réaction ci-dessus a lieu, et l'alumine est précipitée complètement, sans qu'un excès du sel ammoniacal exerce une action dissolvante.

Les autres métaux légers forment aussi des aluminates. Parmi ceux-ci nous citerons un minéral naturel, le *spinelle*, qui peut être regardé comme l'anhydride de l'aluminate monomagnésien $\text{MgH}_4\text{Al}_2\text{O}_6$. Sa composition est MgAl_2O_4 , et l'on a



Le spinelle cristallise dans le système régulier, généralement en rhombododécaèdres, et il est le type d'une série étendue de combinaisons isomorphes correspondantes, qui sont formées d'un nombre égal de poids de combinaison des oxydes d'un métal divalent et d'un métal trivalent. On peut écrire la formule du spinelle



Comme le magnésium peut être remplacé par le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre, etc., l'aluminium par le chrome, le fer, le manganèse, etc., il y a un grand nombre de combinaisons différentes du type spinelle, dont quelques-unes seront indiquées plus loin.

Chlorure d'aluminium. — Le composé AlCl_3 se produit lorsqu'on chauffe de l'aluminium métallique dans un courant de gaz chlorhy-

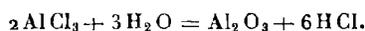
drique. De l'hydrogène est mis en liberté, et une masse blanche cristalline de *chlorure d'aluminium* se sublime facilement dans les parties froides de l'appareil. Autrefois, quand l'aluminium métallique était encore une substance chère, on préparait le chlorure d'aluminium en chauffant un mélange d'oxyde d'aluminium et de charbon dans un courant de chlore. La réaction se formule ainsi



Le chlorure d'aluminium bout à 183° environ. Le point de fusion est un peu plus haut, à 193°; aussi, lorsqu'on le chauffe à la pression ordinaire, passe-t-il directement de l'état solide à l'état gazeux. Si on le chauffe en vase clos, de façon à élever son point d'ébullition, on peut aussi le fondre.

Le chlorure d'aluminium sert en chimie organique dans un grand nombre de préparations : cela tient à ce qu'un mélange d'une combinaison chlorée et d'une combinaison hydrogénée perd de l'acide chlorhydrique en présence de chlorure d'aluminium, pendant que les restes s'unissent pour former un composé nouveau. Un tel procédé se nomme en chimie organique une *synthèse* (au sens strict) et le chlorure d'aluminium a pour les synthèses une importance particulière.

Le chlorure d'aluminium fume à l'air et il réagit sur l'eau avec un dégagement de chaleur très considérable. On ne peut pas retirer de ses solutions aqueuses du chlorure d'aluminium anhydre; les solutions très concentrées laissent cristalliser un sel avec 2 H₂O que la chaleur décompose entièrement en gaz chlorhydrique et oxyde d'aluminium



Le chlorure d'aluminium s'unit facilement à d'autres chlorures pour former des sels doubles, en particulier avec les *chlorures de sodium et de potassium*. Ces combinaisons cristallisent bien et le chlorure d'aluminium qu'elles renferment n'est plus volatil. La combinaison sodique est très fusible et servait autrefois de matière première pour la préparation de l'aluminium.

Le chlorure d'aluminium étant très volatil, on a depuis longtemps pu déterminer son poids molaire, qu'en conformité avec certaines hypothèses théoriques on a trouvé correspondre à la formule Al₂Cl₆.

Plus tard ces vues théoriques sont devenues douteuses, et une étude approfondie fit voir qu'au voisinage du point d'ébullition on observe bien des densités de vapeur voisines de cette formule (bien que toujours trop petites), mais que les valeurs décroissent très vite quand

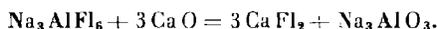
la température croît, et entre 450° et 760° sont constantes et correspondent à la formule AlCl_3 .

Le bromure et l'iodure d'aluminium ressemblent beaucoup au chlorure, mais sont moins volatils. Ils se préparent facilement à l'aide des éléments, et trouvent en chimie organique un emploi analogue à celui du chlorure.

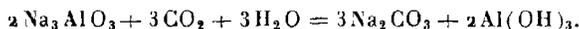
Le fluorure d'aluminium, AlF_3 , s'obtient par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'aluminium, ou en chauffant l'oxyde d'aluminium au rouge dans un courant d'acide fluorhydrique. Il est beaucoup moins volatil que les autres combinaisons halogénées de l'aluminium. Il forme de petits cristaux brillants, indifférents vis-à-vis de l'eau où ils se dissolvent à peine. Si l'on traite l'alumine par l'acide hydrofluosilicique aqueux, elle s'y dissout assez abondamment. Mais la solution est fortement sursaturée par rapport au fluorure d'aluminium très peu soluble, et celui-ci se dépose peu à peu spontanément.

Le fluorure d'aluminium est soluble dans l'acide fluorhydrique, et forme avec lui l'acide aluminofluorhydrique, H_3AlF_6 , dont le sel de sodium est très difficilement soluble dans l'eau. On le trouve en grandes masses au Grønland; en minéralogie cette combinaison Na_3AlF_6 s'appelle *cryolithe*.

La cryolithe sert à préparer à la fois le carbonate de soude et l'alumine pure. A cet effet on la chauffe avec un lait de chaux ou on la fond avec de la chaux, ce qui forme du fluorure de calcium et de l'aluminate de sodium; celui-ci se dissout ou peut être extrait par l'eau :



La solution aqueuse est décomposée par un courant de gaz carbonique, ce qui précipite l'hydrate d'aluminium avec formation de carbonate de sodium :



Sulfate d'aluminium. — De tous les sels d'aluminium, le sulfate est le plus employé; aussi le prépare-t-on en grand. On l'obtient en chauffant de l'alumine avec de l'acide sulfurique. La solution obtenue se prend par une concentration convenable en une masse confusément cristalline de formule $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$. On peut aussi préparer le sulfate en chauffant le silicate d'aluminium avec de l'acide sulfurique, ce qui amène un départ de silice. On obtient le sel pur au moyen du sel du commerce, en précipitant des solutions

concentrées avec de l'alcool. Il se sépare d'abord un liquide huileux, qui est une solution sursaturée de sulfate d'aluminium dans l'eau (avec très peu d'alcool); celle-ci se prend bientôt en petites écailles brillantes d'un sel solide à $18\text{H}_2\text{O}$.

Ce n'est pas un fait rare que les solutions aqueuses de sels difficilement solubles dans l'alcool se précipitent d'abord, par addition de cette substance, sous forme de solutions concentrées, non miscibles avec le reste de la liqueur qui est riche en alcool. L'apparition de la solution sursaturée précédant celle des cristaux solides, n'est qu'un nouveau cas d'apparition préalable de la forme la plus instable.

La solution de sulfate d'aluminium réagit par hydrolyse d'une façon acide. Elle peut dissoudre encore des quantités notables d'hydrate d'aluminium pour former des sels basiques; en fin de compte il se précipite des sels basiques difficilement solubles.

Un sulfate basique d'aluminium où un seul des trois hydroxyles est remplacé par l'ion acide sulfurique $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, existe dans la nature; c'est l'*aluminite*, qui sert à préparer le sulfate normal ou son sel double l'*alun*.

Alun a d'abord été le nom d'un sulfate double d'aluminium et de potassium, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, qui cristallise en beaux octaèdres du système régulier lorsqu'on mélange les solutions des deux sels simples. Il est beaucoup plus difficilement soluble à froid que les sels simples, et une solution saturée de ces derniers est fortement sursaturée d'alun. La sursaturation ne cesse pas spontanément, car la solution se trouve dans la région métastable; mais l'alun solide est si répandu autour de nous, qu'il est rare de trouver un objet ayant séjourné à l'air qui en soit exempt, et par conséquent le germe nécessaire à la production de cristaux se trouve d'ordinaire sur-le-champ. Si on l'évite en chauffant les liquides et les vases à 100° (ce qui fait fondre l'alun dans son eau de cristallisation) et en empêchant l'accès de la poussière, la cristallisation peut tarder aussi longtemps qu'on veut.

L'alun était jadis le sel d'aluminium le plus important. Bien que le sulfate de potassium qu'il renferme soit indifférent ou nuisible pour les applications, on s'en servait parce qu'aucun sel d'aluminium ne cristallise bien et ne se laisse par suite aisément débarrasser de ses impuretés. Depuis qu'on sait préparer avec l'aluminate de sodium de l'alumine pure, et avec celle-ci du sulfate d'aluminium pur, l'alun a perdu de son importance et est de plus en plus remplacé par le sulfate simple.

Les anciennes méthodes de préparation de l'alun commencent elles aussi à disparaître. On le préparait au moyen de l'*alunite*, sulfate basique d'aluminium et de potassium, qu'on chauffait et reprenait par l'eau : l'alun se dissolvait et il restait de l'alumine. On le préparait aussi au moyen des *schistes à alun*, silicates d'aluminium pyritifères. Ceux-ci étaient grillés et abandonnés à l'oxydation à l'air. Le soufre de la pyrite forme de l'acide sulfurique, qui transforme le silicate d'aluminium en sulfate, qu'on extrait par l'eau, additionne de sulfate de potassium, et laisse cristalliser.

Lorsqu'on le chauffe, l'alun fond dans son eau de cristallisation, qu'il perd à plus haute température pour former une masse blanche spongieuse, l'alun calciné. Celui-ci s'emploie en médecine.

L'emploi le plus important du sulfate d'aluminium ou de l'alun est dans la *teinture*. Beaucoup de matières colorantes sont incapables de s'incorporer immédiatement aux fibres du tissu, de façon que la couleur ne parte pas par l'eau et le savon. Mais si l'on commence par traiter les tissus par les sels d'aluminium, on peut les teindre d'une manière durable. Cela tient à ce que la fibre, plongée dans la solution d'alun qui est toujours plus ou moins hydrolysée et contient par suite de l'hydrate d'aluminium, prend ce dernier et s'unit à lui. D'autre part, les matières colorantes ont la propriété de s'unir à l'hydrate d'aluminium pour former des combinaisons pratiquement insolubles, magnifiquement colorées, les « laques d'alumine », et c'est ainsi que l'alumine produit l'union de la matière colorante et de la fibre.

Le sulfate de potassium et d'aluminium est le type d'un grand nombre de sels doubles qui ont des formules analogues et cristallisent dans les mêmes formes du système cubique. A la place du potassium, on peut mettre le *rubidium*, le *césium*, l'*ammonium* et un grand nombre de *dérivés organiques de l'ammonium*, finalement le métal lourd *thallium*, mais non le sodium ni le lithium. A la place de l'aluminium, on peut mettre d'autres métaux qui forment des ions trivalents, le *fer*, le *chrome*, le *manganèse*, l'*indium*, etc. A la place de l'ion sulfate on peut mettre l'ion *séléniate*. Ceci donne une grande variété de sels doubles qui portent tous le nom d'alun, qu'on fait suivre du nom des métaux correspondants. Ces aluns sont isomorphes entre eux, et les solutions sursaturées de l'un d'eux cristallisent par l'addition d'un germe de l'un quelconque des autres.

Silicate d'aluminium. — On a déjà dit souvent que les roches qui forment l'écorce primaire de la terre consistent en silicates dont les

métaux, outre les métaux alcalins et alcalino-terreux fort abondants, sont l'aluminium et le fer. Par décomposition due à l'eau, à l'acide carbonique, aux intempéries, les premiers se transforment en carbonates, tandis que le magnésium reste partiellement et l'aluminium intégralement à l'état de silicate.

Le silicate d'aluminium s'appelle *argile*. Par suite de la décomposition des roches, il se sépare à l'état amorphe et très fin. Par conséquent l'eau courante l'entraîne facilement très loin, et il ne se dépose que là où le mouvement de l'eau est très faible. Selon son degré de pureté, il a des propriétés et des noms différents.

La forme la plus pure s'appelle *kaolin* ou *terre à porcelaine*, et se trouve d'ordinaire là où des roches pauvres en magnésium ont bien été décomposées par l'eau et l'acide carbonique, mais non transportées mécaniquement. L'eau a alors emporté les autres éléments de la roche à l'état dissous, et le silicate d'aluminium est resté avec plus ou moins de quartz.

Des formes moins pures, qui sont en particulier abondamment souillées par du carbonate de calcium, du quartz et de l'oxyde de fer, s'appellent *argile* et *limon*. La *marne* contient beaucoup de carbonate de calcium, la *terre glaise* en outre contient du sable quartzeux.

L'emploi du silicate d'aluminium est très ancien et très étendu. Cela tient à ce qu'il forme avec l'eau des masses tenaces, plastiques, qui en se desséchant avec une contraction régulière (« retrait ») gardent leur forme, et par calcination (« cuisson ») se transforment en masses pierreuses que l'eau ne rend plus plastiques comme l'argile fraîchement desséchée, mais qui conservent leurs propriétés d'une manière permanente. Au feu l'argile perd encore plus, et d'autant plus qu'on la chauffe plus fort.

Le silicate d'aluminium pur est très difficilement fusible. Une certaine teneur en fer ou en chaux abaisse beaucoup le point de fusion.

On s'explique de la sorte les différents usages du silicate d'aluminium. Le moins pur, le limon ou l'argile ferrugineuse, sert à faire des briques ou des vases de peu de valeur, qu'on tourne, dessèche et cuit à température peu élevée. L'argile cuite n'est pas étanche, car elle est traversée de pores innombrables; pour la rendre étanche on la recouvre d'un *émail*. Celui-ci est en général de même composition que le verre (p. 120, t. II) et il faut veiller à ce que le coefficient de dilatation de l'émail concorde autant que possible avec celui de la masse, sans quoi la couverture se fendille aux changements de tempé-

rature. Pour les ustensiles à bon marché on néglige en général cette précaution, et à l'usage ils ne tardent pas à perdre leur imperméabilité.

La *faïence* est de la vaisselle en argile blanche, c'est-à-dire non ferrugineuse, recouverte d'un émail blanc ou coloré; en général elle n'est pas très résistante.

La vaisselle de *grès* est de l'argile difficilement fusible qu'on émaille en la cuisant à haute température et en jetant du sel marin dans le four au moment où la température est le plus haute. Le sel se vaporise et le sodium forme avec le silicate d'aluminium un émail qui pénètre d'une manière continue dans la masse, est réparti finement et régulièrement, et par suite est bien plus résistant que l'émail rapporté de la faïence. On utilise des objets en grès lorsqu'on a besoin d'une grande résistance aux agents chimiques, par exemple dans l'industrie chimique.

La matière la plus réfractaire et la plus noble est la porcelaine. On la prépare avec le silicate d'aluminium le plus pur qu'on additionne de quartz et de feldspath (*voir* ci-dessous). Ce dernier est un silicate double qui contient de l'aluminium et du potassium. On modèle les objets et on les cuit une première fois à feu doux. Ces objets « dégloridis » sont portés dans un lait de feldspath finement pulvérisé et délayé dans l'eau. Ils s'y recouvrent par absorption d'eau d'une mince couche régulière de poudre de feldspath. Après qu'ils se sont desséchés, on les chauffe au rouge blanc, le feldspath fond et pénètre de toutes parts à l'état liquide l'objet en argile. Il en résulte une union très intime de la matière sous-jacente et de l'émail, de façon que les objets en porcelaine supportent des changements de température assez rapides sans éclater et sans se fendiller à la surface.

Les **silicates doubles d'aluminium** sont très abondants dans la nature. Parmi les plus importants il faut citer les *feldspaths*, dont il existe plusieurs espèces, selon la nature du deuxième métal. Le silicate d'aluminium et de potassium, AlKSi_3O_8 , est le *feldspath* ordinaire ou *orthose*, qui est très répandu en cristaux clinorhombiques et doit être regardé comme une des plus importantes sources de potasse du sol. Le feldspath sodique ou *albite* a une composition correspondante, le sodium prenant la place du potassium; il est triclinique. L'*anorthite* est un feldspath calcaire isomorphe avec l'albite et pouvant s'unir à elle en toutes proportions pour former des cristaux mixtes; elle a la constitution $\text{Al}_2\text{CaSi}_2\text{O}_8$. Les mélanges ont parfois des noms spéciaux, comme *oligoclase* et *labrador*.

Un autre groupe de silicates aluminocalcalins est celui du *mica*, qui se distingue par sa facilité à se séparer en lames minces, son élasticité et sa résistance aux hautes températures. Certaines sortes de micas contiennent du magnésium à la place du métal alcalin. La formule des micas est douteuse.

Autres sels d'aluminium. — Dans l'emploi du sulfate d'aluminium comme mordant en teinture, de l'alumine se dépose sur la fibre, et l'acide correspondant demeure en solution, tendant de plus en plus à empêcher le dépôt. Par l'emploi d'un acide faible et volatil, on peut obtenir une utilisation bien plus complète. A cet effet on se sert d'*acétate d'aluminium*. On obtient ce sel en partant du sulfate d'aluminium, qu'on déplace par l'acétate de plomb ou de baryum, ce qui amène la précipitation du sulfate insoluble correspondant. On obtient plus simplement ce résultat par addition d'un acétate soluble quelconque, par exemple de l'acétate de sodium, car celui-ci diminue de la même manière la concentration de l'ion hydrogène.

L'acétate d'aluminium est un sel très décomposable; par simple ébullition de ses solutions aqueuses, il se décompose en alumine (ou en un acétate très basique) qui se sépare et acide acétique libre qui reste en solution. Cela est dû à ce que l'hydrolyse augmente avec la température. Car, comme l'hydrolyse provient de la teneur de l'eau en ions hydroxyle et hydrogène, comme celle-ci croît d'ailleurs avec la température, puisque la dissociation de l'eau en ses ions absorbe de la chaleur, il faut que les effets de l'hydrolyse augmentent aussi avec la température. A cela s'ajoute l'accélération de la réaction, qui exclut des sursaturations prolongées.

Le *phosphate d'aluminium* existe en minéralogie sous différentes formes. La plus connue est la turquoise, pierre précieuse colorée en bleu par une légère teneur en cuivre.

L'**outremer** est un corps d'une belle couleur bleue qu'on a d'abord tiré du lapis-lazuli où il est incorporé à une masse incolore, et employé comme couleur précieuse en peinture. L'analyse fournit comme éléments principaux l'aluminium, le silicium, le sodium et le soufre, et en 1828 Gmelin et Guimet réussirent, en traitant de l'aluminium par du sel de Glauber, de la silice et du charbon, à préparer une matière colorante bleue jouissant des propriétés de l'outremer naturel. Depuis lors il s'est créé une industrie étendue qui a pour but la fabrication de cette matière colorante remarquable par sa beauté et sa solidité à la lumière. On chauffe du kaolin avec du sel de Glauber ou du carbonate de soude, du charbon et du soufre, d'abord à l'abri

de l'air, puis on grille le produit vert mat ainsi obtenu avec du soufre en présence d'air, ce qui amène l'apparition de la couleur bleue. En changeant les proportions des ingrédients et le traitement qu'on leur fait subir, on obtient une série de couleurs qui vont du violet rouge au vert bleu. Par lavage à grande eau on obtient l'outremer prêt à être employé.

Tandis que l'outremer est stable à la lumière et à l'air même en présence de chaux, il est décomposé par les acides même faibles, et se décolore avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Bien qu'il soit connu depuis longtemps et produit industriellement depuis de longues années, l'outremer a une constitution chimique qui n'est pas encore éclaircie. On peut y remplacer le sodium par de l'argent et du potassium : à cet égard il se comporte comme un sel. Mais sa formule n'est pas connue, car on n'a aucun moyen de le séparer à l'état pur des mélanges où il peut se trouver.

Autres métaux terreux. — Les éléments déjà connus qui se rattachent à l'aluminium, savoir le scandium, l'yttrium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium et l'ytterbium, joints à une série de congénères douteux, sont tous très rares, et ne se trouvent qu'en des points isolés de la surface du globe, en Scandinavie, dans l'Amérique du Nord et dans celle du Sud. Ils ont des propriétés qui sont semblables à celles de l'aluminium, avec des différences analogues à celles qu'on constate dans les autres groupes lorsque le poids de combinaison augmente, c'est-à-dire que les métaux libres deviennent d'autant plus facilement oxydables que leur poids de combinaison est plus grand, en même temps que les hydrates deviennent des bases de plus en plus fortes.

Les *hydrates* sont des précipités blancs ou peu colorés, amorphes, qui ne se dissolvent plus dans les hydrates alcalins; les termes supérieurs peuvent même former des carbonates. Ils forment avec le sulfate de potassium des sulfates doubles peu solubles dans l'eau et presque insolubles dans un excès de solution de sulfate de potassium. Ce dernier fait provient d'une diminution de la solubilité causée par la présence de l'ion sulfate (p. 9, t. II) et n'est pas du tout une propriété spéciale de ces sels doubles. La composition des sulfates doubles ne répond pourtant pas à celle des aluns, mais s'exprime par la formule $MK_3(SO_4)_3$. De plus les termes supérieurs de la série montrent une tendance à former des composés plus oxygénés ou peroxydes.

A cause de cette grande concordance des propriétés, ce n'est pas

chose commode de séparer ces éléments, généralement réunis dans la nature. Aussi n'y a-t-il pas pour eux de méthode de séparation analogue à celles de la chimie analytique, mais il faut se contenter de séparations partielles fondées sur de petites différences de solubilité, d'équilibre chimique ou d'attaquabilité : en répétant un grand nombre de fois ces séparations, on arrive plus ou moins au but. En réalité, presque tous les travaux approfondis ont conduit jusqu'ici à ce résultat : que l'un ou l'autre de ces corps considérés jusqu'alors comme des éléments est un mélange ; et toute l'histoire du développement de cette partie de la chimie se caractérise par la séparation graduelle d'éléments nouveaux à partir de la masse. Il n'est nullement probable que les séparations aient déjà atteint une fin définitive.

Le poids de combinaison figure en première ligne parmi les caractères des différents éléments de ce groupe. On effectue par n'importe quel procédé une séparation partielle du mélange, par exemple par précipitation fractionnée de la solution saline par l'ammoniaque employée en quantité insuffisante, et l'on répète l'opération jusqu'à ce que le poids de combinaison des fractions obtenues ne change plus par un fractionnement ultérieur. Un autre caractère très important est fourni par les propriétés optiques. Beaucoup de ces éléments fournissent un spectre très compliqué si l'on fait éclater l'étincelle électrique entre deux pointes de charbon trempées d'une solution d'un de leurs sels. Comme chaque élément, dans des conditions données, possède un spectre tout à fait déterminé, on peut examiner si par des séparations fractionnées le spectre change. Au cas où cela se produit, on a certainement affaire à un mélange. Les termes les plus élevés présentent en outre un spectre d'absorption, quelques-uns aussi un spectre d'émission. Le premier se produit lorsqu'on laisse pénétrer de la lumière blanche dans une solution du sel correspondant, et qu'on l'examine ensuite au spectroscope ; alors à certaines places apparaissent des bandes sombres qui sont également caractéristiques de chaque élément. Les oxydes des termes supérieurs, rendus incandescents, n'émettent pas non plus une lumière continue, comme le font ordinairement les corps solides ; la lumière émise, examinée au spectroscope, se montre composée de bandes isolées, comme celle des gaz incandescents ; mais elles sont beaucoup plus larges que dans le cas des gaz.

Une autre sorte de phénomène optique, dont la signification pour caractériser les éléments n'a pas encore entièrement été tirée au clair, est la phosphorescence produite par les rayons cathodiques. Si l'on fait passer des décharges électriques de haute tension à travers un

espace où le vide est très avancé, il sort de la cathode des rayons particuliers qui se propagent en ligne droite et rendent lumineux beaucoup de corps solides qu'ils rencontrent. La lumière ainsi produite varie elle aussi beaucoup avec la nature des corps, mais elle présente parfois des différences là où il n'y a pas de différence chimique, de sorte que la conclusion de l'une à l'autre ne semble pas certaine.

Le *scandium*, l'*yttrium* et le *lanthane* donnent des sels incolores et ne forment qu'un oxyde de composition M_2O_3 . Le cérium donne, outre l'hydrate $Ce(OH)_3$ dont les sels sont incolores, un autre hydrate $Ce(OH)_4$ (et l'oxyde correspondant CeO_2) qui forme des sels dont les solutions sont brunes. Il y a donc ici deux sortes d'ions élémentaires dont la composition chimique n'est pas différente, mais qui ont des propriétés différentes dépendant de la différence des valences. On appelle l'ion trivalent Ce^{+++} *ion céreux* et l'ion tétravalent Ce^{++++} *ion cérique*; les sels correspondants sont des sels céreux ou des sels cériques. Les premiers se transforment dans les seconds sous l'effet des agents oxydants; le passage inverse s'opère sous l'action des réducteurs. L'exemple bien mieux connu du fer nous permettra bientôt d'étudier de plus près ces rapports importants.

Récemment le cérium a reçu une application pratique : on l'a ajouté à la *thorine* dont on fait les manchons pour lampes à incandescence par le gaz. Dans la section concernant le thorium on trouvera des détails sur ce sujet.

Le *praséodyme* et le *néodyme* sont caractérisés par les spectres d'absorption de leurs sels. Ils forment aussi des oxydes supérieurs, mais beaucoup moins facilement que le cérium.



CHAPITRE XXVII.

FER.

Généralités. — Le fer métallique n'a pas été extrait de ses combinaisons naturelles aussi tôt que certains autres métaux, notamment le cuivre et le zinc. Cela tient à son point de fusion élevé, et à ce qu'il est beaucoup plus difficile de le préparer à l'état métallique en partant de ses composés. Aussi le fer n'apparaît-il dans les temps préhistoriques qu'après le « bronze », c'est-à-dire le plus important des alliages du cuivre, et semble-t-il avoir été d'abord une grande rareté.

A cause de sa tendance à former des combinaisons avec l'oxygène et le soufre, le fer, malgré son abondance, existe à peine à l'état natif. Sauf certains cas plutôt fortuits, où la présence du fer est due à des processus chimiques en relation avec l'activité volcanique, le fer se rencontre encore principalement dans certains *météorites*, c'est-à-dire dans des masses qui n'ont pas appartenu primitivement à la terre, mais qui, dans leur course à travers l'espace, s'en sont rapprochées assez pour perdre par frottement dans l'air leur énergie cinétique, qui s'est transformée en chaleur, et tomber sur la terre. Beaucoup de ces masses se composent de fer.

A côté de cela, on trouve encore, bien que très rarement, des masses de fer natif (par exemple à Ofvivaik, au Groenland) dont l'origine météorique est douteuse, quoiqu'on ne puisse aisément en expliquer l'origine d'une autre façon.

Le *fer métallique* est un métal gris, tenace, qui fond difficilement aux environs de 1600°, et se combine à l'oxygène libre rapidement à haute température, lentement à température plus basse. A chaud, il se forme surtout les composés de formule Fe_3O_4 , jusqu'à Fe_2O_3 ; à froid, il se forme l'hydrate ferrique $Fe(OH)_3$. L'hydrogène qui entre dans cette formule est pris sous forme d'eau; en

réalité à basse température le fer ne se « rouille » ou ne s'oxyde qu'à l'air humide; l'air sec est sans action appréciable. Comme la rouille n'adhère pas, elle ne protège pas le fer contre une oxydation ultérieure (p. 145, t. II).

Le fer décompose l'eau à toute température. La décomposition de l'eau par le fer chauffé au rouge est une expérience classique (p. 98, t. I). A la température ordinaire, il se produit aussi une décomposition de l'eau avec dégagement d'hydrogène, mais extrêmement lente, de façon qu'on ne peut observer le dégagement d'hydrogène qu'en employant de grandes surfaces (fer en poudre). Les acides, même les plus faibles, dissolvent le fer avec dégagement d'hydrogène et formation d'ion ferreux divalent.

Le poids de combinaison du fer a été trouvé égal à 55,9. On a donc $\text{Fe} = 55,9$.

Fer industriel. — Le fer industriel n'est pas pur; il contient, à côté d'impuretés moins importantes, jusqu'à 2 pour 100 de carbone, qui influent sur ses propriétés d'une manière très considérable. Tandis que le fer pur est très tenace, mais relativement mou, sa dureté augmente avec sa teneur en carbone, et il se comporte tout autrement aux hautes températures.

On distingue essentiellement trois sortes de fer industriel : le *fer doux*, l'*acier* et la *fente*; le premier est celui qui contient le moins, le dernier est celui qui contient le plus de carbone. Le fer doux, par sa composition comme par ses propriétés, se rapproche le plus du fer pur; il est tenace, pas très dur et, lorsqu'on le chauffe, avant de fondre il devient mou comme de la cire ou comme du sodium. Cette propriété est de la plus grande importance pour le travail industriel du fer, car elle rend possible de modeler le métal, et de souder des pièces différentes, sans qu'il soit besoin d'élever la température jusqu'au point de fusion du métal. Il suffit d'atteindre la température de ramollissement (environ 600°) pour effectuer le travail à la presse, au laminoir ou à la forge. L'union de deux masses de fer par pression (martelage) s'appelle *brasage*. Elle se fait au rouge vif.

Le fer doux ne change pas notablement de propriétés lorsque, après l'avoir chauffé, on le refroidit brusquement. L'acier au contraire a des propriétés qui dépendent au plus haut degré de ce traitement.

L'acier est du fer qui contient de 0,8 à 2,5 pour 100 de carbone, et qui est d'ailleurs aussi pur que possible. Le carbone est chimiquement uni au fer, et ce fer carburé ou carbure de fer est allié au reste du fer. La présence d'une matière étrangère amène d'abord un abais-

sement très notable du point de fusion; l'acier est liquide à 1400° et peut se couler. La fonte est un métal composé de petits grains cristallins très fins; elle s'amollit avant de fondre, comme le fer doux, et se laisse également forger. L'acier, traité de la même manière, prend une structure fibreuse ou tendineuse analogue à celle du fer doux travaillé. Chauffé au rouge et refroidi brusquement, l'acier devient cassant en même temps qu'il prend son plus haut degré de dureté. Il est alors si dur qu'il raje le verre, et se nomme *acier trempé*. Si l'acier trempé est réchauffé avec précaution, on peut lui donner le degré de dureté qu'on veut, car il redevient d'autant plus mou qu'on le chauffe plus fort ou plus longtemps. L'acier qui a été réchauffé se nomme *acier recuit*.

Pour obtenir le degré de recuit voulu, on se sert depuis très longtemps des couleurs que prend à la chaleur une surface d'acier polie. A 220° le métal commence à s'oxyder à l'air avec une vitesse mesurable, et l'oxyde produit recouvre le métal sous forme d'une couche très mince. Lorsque l'épaisseur de cette couche est de l'ordre d'une longueur d'onde de la lumière, les couleurs d'interférence correspondantes, ou « couleurs des lames minces », commencent à se faire voir. Comme les longueurs d'ondes qui s'éteignent d'abord sont les plus courtes, le violet disparaît le premier du spectre visible, et la première couleur qui ternit la plaque est la couleur complémentaire, le jaune paille pâle. Celui-ci passe à l'orangé, au pourpre, au bleu, et finalement au gris. Chacune de ces couleurs correspond à un degré déterminé d'amollissement de l'acier : on laisse à l'état jaune les aciers qui doivent servir à travailler le fer, les outils pour laiton se recuisent au rouge pourpre, tandis que ceux destinés au travail du bois se recuisent au bleu. Bien que la couleur et la dureté ne se correspondent pas exactement, leur corrélation suffit à l'ouvrier expérimenté.

Par ces variations dans l'état de dureté que peut recevoir l'acier, on s'explique l'étendue de ses applications industrielles. A l'état mou, on peut lui donner la forme qu'on veut, et les objets formés peuvent être amenés au degré de dureté qu'on veut.

La théorie de la trempe n'a été faite que dans ces dernières années. Le carbure de fer Fe_3C mentionné plus haut n'est pas seulement très dur par lui-même, mais il forme encore avec le fer pur un mélange homogène, une « solution solide », qui est également dure, d'autant plus dure qu'elle contient plus de carbure. Or si l'on refroidit lentement une semblable solution solide, qui à haute température est constituée par du fer et du carbure mélangés, elle se décompose à environ 670° en fer pur et carbure, qui sont juxtaposés.

Comme le fer pur est mou, il communique cette propriété au mélange.

Si, au contraire, le refroidissement s'effectue brusquement, cette séparation de la solution solide n'a pas lieu, et elle garde sa dureté. La solution solide est de la sorte métastable ou dans une certaine mesure sursaturée.

Ceci explique d'abord pourquoi l'acier trempé est dur, l'acier refroidi lentement mou. Le recuit de l'acier consiste alors seulement à obtenir par une élévation de température la séparation de la solution solide en ses deux constituants, et cela se passe d'autant plus vite que la température croît davantage. Par refroidissement brusque l'état de mélange réalisé à haute température persiste, car à la température ordinaire la vitesse de transformation est infiniment petite, et l'on obtient le degré de dureté correspondant.

Ces considérations expliquent aussi pourquoi, comme l'expérience le montre, le recuit dépend non seulement de la température, mais du temps, de façon qu'une température plus basse pendant un temps plus long a le même effet qu'une température plus haute pendant moins longtemps.

On peut effectuer le durcissement en une seule opération ; il suffit, par une élévation de température convenable au-dessus de 670° , de préparer le mélange voulu de fer et de solution solide (dont l'équilibre se déplace avec la température), et de fixer cet état par refroidissement brusque. La température nécessaire pour obtenir un degré de dureté déterminé dépend de la teneur en carbone ; si l'on connaît cette dernière, on peut déterminer à l'avance la température qui produira un état de dureté déterminé.

Si la teneur en carbone atteint 4 à 5 pour 100, le point de fusion du fer s'abaisse encore, il perd sa ténacité et la faculté de prendre l'état « fibreux », tandis que la possibilité du durcissement est conservée dans une certaine mesure. Un tel fer se nomme de la *fonte*.

On distingue la fonte blanche et la fonte grise. La première s'obtient par refroidissement rapide, est très dure, cristalline, et contient la majeure partie du carbone à l'état de carbure de fer Fe_3C . La fonte qu'on a laissée refroidir lentement laisse se séparer une partie du carbone à l'état de fines lamelles de graphite, qui donnent au fer une couleur grise. En même temps le métal devient moins dur, cassant, d'un grain plus fin. A cet état la fonte est employée à de nombreux usages, où intervient sa facilité de moulage par fusion, sans qu'on ait trop à souffrir de la diminution de résistance du métal à la traction et à la flexion.

Les ions du fer. — Le fer forme deux sortes d'ions élémentaires et, outre cela, un grand nombre d'ions complexes, qui contiennent, à côté du fer, d'autres éléments. Nous parlerons d'abord des premiers.

Les ions élémentaires du fer sont l'un divalent et l'autre trivalent : le premier s'appelle *ion ferreux*, l'autre *ion ferrique*, et l'on désigne sous le nom de *composés ferreux* ceux qui dérivent du premier, sous le nom de *composés ferriques* ceux qui dérivent du second. Les composés ferreux ressemblent à ceux du magnésium, les composés ferriques à ceux de l'aluminium.

L'*ion ferreux* à l'état pur est presque incolore. La plupart des sels qui contiennent l'ion ferreux présentent une coloration verdâtre qui est d'ordinaire regardée comme celle de cet ion ; pourtant, dans la plupart des cas, elle semble occasionnée par une trace d'ion ferrique, car entre ces deux ions existent des combinaisons fortement colorées en vert, qui même à l'état de traces peuvent produire la coloration verte.

Si l'ion ferreux n'absorbe pas sensiblement la lumière visible, il absorbe très énergiquement la lumière invisible de grande longueur d'onde, l'infra-rouge et le rayonnement calorifique. Une cuve à faces parallèles, remplie d'un sel ferreux, est le moyen le plus sûr pour débarrasser les rayons de lumière (par exemple dans des appareils de projection), des rayons de chaleur obscure et éviter ainsi l'échauffement nuisible des objets. Les verres qui contiennent du silicate ferreux possèdent la même propriété.

L'ion ferreux sent l'encre, c'est-à-dire que le goût de l'encre provient du fer qu'elle contient, surtout à l'état d'ion ferreux.

Les sels de l'ion ferreux, comme il a été dit, ressemblent beaucoup à l'état solide à ceux du magnésium, dont ils sont souvent isomorphes ; comme leurs solutions, ils sont légèrement colorés en vert. Les réactions générales sont aussi analogues, mais l'hydrate ferreux est bien plus difficilement soluble que l'hydrate de magnésium. Une différence essentielle est la tendance de l'ion ferreux à se transformer en ion ferrique, qui n'a pas d'analogie chez le magnésium.

L'ion ferreux prend très facilement naissance lorsqu'on verse un acide sur du fer métallique. Il y a alors transformation du fer métallique en ion ferreux avec transformation simultanée de l'ion hydrogène en gaz neutre hydrogène ; le phénomène se traduit donc par l'équation



Naturellement les cations hydrogène ou fer ne peuvent subsister s'ils

ne sont pas en présence d'une masse équivalente d'anion; mais la nature de l'anion est sans influence sur le phénomène, tant qu'elle n'affecte pas l'état d'ionisation de l'hydrogène ou du fer.

Dans le cas des acides faibles, l'anion est en majeure partie uni à l'hydrogène, et une faible partie de ce dernier est à l'état d'ion; de semblables acides agissent lentement sur le fer, conformément à la concentration réelle, non à la concentration virtuelle (p. 291, t. I) de l'ion hydrogène. La masse de fer dissoute ou la masse d'hydrogène dégagée finalement dépend pourtant de la masse totale de l'hydrogène acide, non du degré de dissociation, car, par la consommation d'ion hydrogène, celui-ci se reforme à nouveau tant qu'il subsiste de l'hydrogène acide (p. 292, t. I).

L'ion ferreux et les sels ferreux se produisent aussi lorsqu'on verse un acide sur du *sulfure de fer*. Nous avons déjà appris à connaître cette réaction comme moyen de préparation de l'*hydrogène sulfuré*; elle repose sur ce fait que l'hydrogène sulfuré est un acide faible, et le sulfure de fer un sulfure relativement soluble, bien que sa solubilité échappe par sa petitesse aux moyens de démonstration ordinaires de l'analyse (p. 327, t. I).

Nous parlerons plus tard d'une série d'autres réactions où il se produit de l'ion ferreux.

L'*ion ferrique* trivalent Fe^{+++} est lui aussi presque incolore. Pourtant la plupart des sels ferriques ont en solution aqueuse une coloration qui va du jaune au rouge brun. Mais cette couleur ne provient pas de l'ion ferrique, mais de l'hydrate ferrique qui se trouve dans la solution à l'état colloïdal. La formation régulière de ce composé vient de ce que l'hydrate ferrique $Fe(OH)_3$ est une base très faible, qui se sépare des sels par conséquent sous l'action hydrolytique de l'eau de la solution. Si l'on ajoute beaucoup d'acide libre, une partie de l'hydrate précipité s'ionise à nouveau, le sel se reforme et la solution prend de plus en plus sa coloration rouge brun.

Le phénomène est particulièrement net si l'on acidifie par l'acide azotique. L'acide chlorhydrique ne donne pas une liqueur incolore, mais fortement colorée en jaune, car le chlorure de fer non dissocié, dont la masse s'accroît par addition de l'ion chlore (p. 9, t. II), a une couleur jaune intense.

L'ion ferrique se produit en solution très facilement lorsqu'on oxyde l'ion ferreux par un « agent d'oxydation » quelconque. Le cation divalent Fe^{++} se transforme en cation trivalent Fe^{+++} . L'oxydation agit donc sur les ions comme un accroissement de charge positive. Comme deux charges égales, l'une positive, l'autre négative,

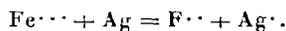
ont pour somme zéro, une augmentation de charge positive équivaut à une diminution de charge négative.

Le contraire d'une oxydation se nomme *réduction*. Au sens présent, une réduction est donc une diminution de charge positive ou une augmentation de charge négative des ions. Ceci se comprendra mieux sur l'exemple suivant.

La charge positive nécessaire pour transformer l'ion ferreux en ion ferrique peut être empruntée à un autre ion positif, qui passe alors à l'état neutre (ou à un état moins positif). Ceci se passe par exemple lorsqu'on mélange un sel ferreux et un sel d'argent; le premier se transforme alors en un sel ferrique, tandis que le second passe à l'état neutre, c'est-à-dire se transforme en argent métallique. L'équation est



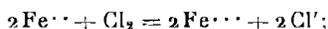
Ce phénomène ne se produit qu'en présence d'une quantité relativement grande d'ion ferreux; inversement, l'argent métallique se dissout dans une solution qui contient de l'ion ferrique, pour se transformer lui-même en ion argent :



Les relations contraires des mêmes substances dépendent ici comme ailleurs de l'action de masse. La tendance de l'ion ferreux à devenir de l'ion ferrique est d'autant plus grande que sa solution est plus concentrée et que la concentration de l'ion ferrique coexistant est moindre, et inversement. En d'autres termes, la question de savoir quelle place assigner au mélange comme moyen d'oxydation ou de réduction est une question de rapports de concentrations des deux espèces d'ions.

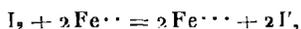
Le passage d'un ion positif à l'état neutre équivaut au passage d'un corps neutre à l'état d'ion négatif. On peut donc également transformer l'ion ferreux en ion ferrique par ce dernier procédé.

En fait, ce résultat s'obtient aisément; il suffit par exemple de faire passer un courant de chlore dans la solution d'un sel ferreux. La réaction est alors

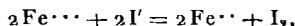


l'ion ferreux se transforme en ion ferrique, et, simultanément, il se forme de l'ion chlore.

Le processus inverse ne peut ici ni se mesurer ni se constater, mais on peut le saisir dans le cas de l'iode. Si l'on met un peu d'iode dans beaucoup de sel ferreux, on a la réaction



tout à fait comme pour le chlore. Si, au contraire, on mélange un peu d'ion iode avec un grand excès d'ion ferrique, la réaction inverse se produit :



et l'iode est mis en liberté.

Tous les phénomènes d'oxydation et de réduction se ramènent de la sorte à des variations dans la charge des ions. Mais les rapports peuvent devenir plus compliqués, du fait que les corps réagissants ne sont pas entièrement dissociés et peuvent même l'être fort peu. On trouvera bientôt sur quelques exemples l'occasion d'exposer ce qui se passe alors.

Abandonnés simplement à l'air, les sels ferreux se transforment aussi en sels ferriques. Ceci est dû à l'oxygène de l'air, qui forme avec l'eau de l'ion hydroxyle, et fournit ainsi l'ion négatif qui doit apparaître en même temps que la charge positive de l'ion ferreux augmente. Le phénomène peut être représenté par l'équation



L'action de l'oxygène libre produit donc réellement la transformation de l'ion ferreux en ion ferrique, et de là vient que cette transformation s'appelle une *oxydation*. C'est un mot beaucoup trop spécial qui se rapporte seulement à un cas parmi l'infinité des cas possibles; pour des raisons devenues maintenant historiques, la Chimie a donné autrefois une importance particulière à ce cas spécial, et s'en est inspirée pour le choix du nom général.

Dans le processus qu'on vient de décrire, l'oxygène, sous l'influence de l'eau, produit de l'ion hydroxyle, et la solution devient hydroxylique ou basique. Nous avons appelé les sels où l'hydroxyle existe à côté d'autres anions, sels *basiques*. Dans le passage des sels ferreux aux sels ferriques, sous l'influence de l'oxygène libre, il se produit donc des sels basiques de l'ion ferrique de formule générale $\text{FeA}_2(\text{OH})$, où A est un anion monovalent. Comme ces sels sont généralement peu solubles dans l'eau, on s'explique que les sels ferreux neutres abandonnés en solution à l'air se troublent et donnent des précipités bruns qui sont les sels basiques de tout à l'heure. Pour éviter ces précipités, il faut empêcher la formation de l'hydroxyle au moyen de l'ion hydrogène. Les solutions acidulées de sels ferreux ne se troublent pas à l'air.

Les considérations qu'on vient d'exposer sont générales. Lorsqu'un cation quelconque est transformé par l'oxygène libre en un

cation de valeur supérieure, le liquide devient plus basique. Inversement, un liquide devient plus acide lorsqu'on y opère des réductions par le gaz hydrogène qui se transforme alors en ion hydrogène.

Hydrate ferreux. — Si l'on ajoute une solution de potasse ou de soude à la solution d'un sel ferreux, il se forme un précipité blanc gélatineux d'hydrate ferreux, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, car la solubilité de cette substance dans l'eau est très petite. Mais, si l'on fait l'expérience avec des solutions ordinaires, on obtient un précipité qui est vert noirâtre et non blanc. Ceci tient à ce que l'hydrate ferreux s'unit extrêmement vite à l'oxygène libre; l'hydrate ferrique résultant s'unit à l'hydrate ferreux pour former une combinaison qui, à l'état de division extrême où elle se trouve dans l'hydrate ferreux, semble verdâtre. Il suffit de quantités extrêmement faibles d'oxygène libre pour produire ce phénomène, de sorte qu'il faut purger d'air très soigneusement les solutions employées, si l'on veut voir la couleur de l'hydrate ferreux pur.

Pour débarrasser, dans des circonstances de ce genre, les sels ferreux de l'ion ferrique qui s'y trouve, on chauffe leurs solutions avec du fer métallique (limaille de fer). Alors se produit la réaction



et l'ion ferrique se transforme en ion ferreux.

Si l'on porte le précipité à l'air, il se colore instantanément à la surface en vert noir, en formant le composé double cité plus haut, plus tard en rouge brun, ce qui est la couleur de l'hydrate ferrique.

L'hydrate ferreux se dissout aisément dans les acides étendus avec formation du sel ferreux correspondant. Il ne se dissout pas dans les alcalis, car il ne peut former d'anions.

Par contre, il se dissout un peu dans les sels ammoniacaux, comme l'hydrate de magnésium, bien que moins facilement. Cette différence tient à sa très faible solubilité absolue, grâce à laquelle le produit de solubilité est déjà atteint pour une petite concentration de l'ion ferreux. La solution ammoniacale ne tarde pas à se troubler à l'air, et elle laisse déposer des flocons vert noirâtre qui deviennent bientôt bruns. De l'oxygène est emprunté à l'air, l'ion ferreux se transforme en ion ferrique, et en même temps la concentration de l'ion hydroxyle augmente. Comme le produit de solubilité de l'hydrate ferrique est très petit, celui-ci se dépose à l'état solide.

Dans la dissolution de l'hydrate de magnésium dans les sels ammoniacaux, ce fait ne se produit pas, car le magnésium ne peut former de cation trivalent.

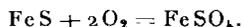
On peut se servir d'hydrate ferreux fraîchement précipité (le plus économique est d'employer un mélange d'un sel ferreux et de chaux) pour extraire l'oxygène d'un mélange de gaz. L'action est assez complète quoique un peu lente.

Sulfate ferreux. — Parmi les sels ferreux, le sulfate est le mieux connu et le plus employé. Il affecte la forme de cristaux vert clair à $7\text{H}_2\text{O}$, qui appartiennent au système monoclinique. Il ne peut pas être immédiatement regardé comme isomorphe du sulfate de magnésium, qui cristallise aussi avec $7\text{H}_2\text{O}$, mais dans le système rhombique. Malgré cela, les deux sulfates cristallisent ensemble, et cela de façon que des solutions contenant surtout du sulfate ferreux donnent des cristaux contenant du magnésium et possédant la forme du sel ferreux, tandis que les solutions contenant surtout du sulfate de magnésium donnent des cristaux contenant du fer et de la forme du sel amer.

L'explication du phénomène est que les deux sulfates sont à la fois dimorphes et isomorphes : ils peuvent tous deux cristalliser aussi bien dans le système monoclinique que dans le système rhombique. Mais, pour le sulfate de magnésium, c'est la seconde forme qui est la plus stable, pour le sulfate ferreux c'est la première. Aussi, dans les cristaux mixtes, la plus ou moins grande stabilité des deux formes dépend des proportions du mélange, car c'est toujours le sel prédominant qui détermine la forme.

Le sulfate ferreux s'appelle communément *vitriol vert*. Sous le non de *vitriols* on désigne tous les sulfates du groupe du fer dérivés d'ions divalents : ainsi il existe du vitriol de manganèse, de cobalt, de nickel. Le sulfate de cuivre s'appelle aussi *vitriol*, bien que le cuivre appartienne au groupe suivant ; cela tient à ce que ce sel est lui aussi partiellement isomorphe des autres.

Le vitriol vert peut se préparer en dissolvant du fer métallique ou de la pyrite de fer dans un acide étendu, et évaporant à cristallisation. Mais on l'obtient d'ordinaire par un autre moyen. Le sulfure de fer est très abondant dans la nature. A l'état humide, il s'oxyde au contact de l'oxygène, en formant très facilement du sulfate ferreux, conformément à l'équation

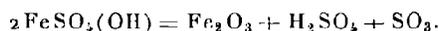


On étend en conséquence les roches pyritifères à l'air, on les humecte, et peu de temps après on peut en extraire par l'eau de grandes quantités de vitriol vert.

Pour extraire du vitriol vert l'acide sulfurique ou « huile de vitriol », on commençait par chauffer à l'air ou par « griller » ce sel, de façon à le transformer en sulfate ferrique basique



Ce sel est décomposé par la chaleur en acide sulfurique, anhydride sulfurique et oxyde ferrique, comme le montre l'équation



Le mélange obtenu d'acide sulfurique et d'anhydride sulfurique fume à l'air humide à cause de sa teneur en anhydride (p. 338, t. I); c'est ce qu'on appelait l'*acide sulfurique fumant*, par opposition à l'acide non fumant, dépourvu d'anhydride, qu'on prépare dans les chambres de plomb. Comme cet acide fumant se préparait en grandes quantités à Nordhausen, dans le Harz, on l'appelait aussi *acide de Nordhausen*.

Présentement cette fabrication n'a plus lieu, car la préparation de l'anhydride sulfurique par le procédé de contact a complètement détrôné les autres méthodes.

Le sulfate ferreux, comme le sulfate de magnésium, s'unit au sulfate de potassium et aux sels isomorphes pour former des sulfates doubles clinorhombiques du type $\text{K}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le sel ammoniacal $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise bien et ne s'oxyde pas à l'air sert en analyse (*voir MANGANÈSE*).

Autres sels ferreux. — Le *chlorure ferreux* ou protochlorure de fer, FeCl_2 , est un sel très facilement soluble dans l'eau, dont la solution s'oxyde vite à l'air, et qui s'obtient en grandes quantités dans les laboratoires comme sous-produit de la préparation de l'hydrogène sulfuré par le sulfure de fer et l'acide chlorhydrique. On l'obtient par évaporation de ses solutions sous forme de cristaux verdâtres, qui renferment $6\text{H}_2\text{O}$, et se recouvrent très facilement à l'air de couches brunes de sel ferrique basique.

On obtient le chlorure ferreux à l'état anhydre en chauffant du fer dans un courant de gaz chlorhydrique. Celui-ci se décompose avec mise en liberté d'hydrogène, et le chlorure ferreux se sublime au rouge vif sous forme d'écaillés grisâtres, brillantes, douces au toucher. Le sel anhydre se dissout dans l'eau avec un dégagement de chaleur considérable.

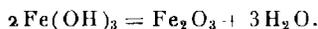
Il n'y a rien à dire de particulier du *bromure ferreux* et de l'*iodure ferreux*. On obtient facilement des solutions aqueuses de ces

sels en mélangeant les halogènes libres avec un excès de fer métallique ; les sels sont très facilement solubles.

Carbonate ferreux, FeCO_3 . — C'est un minéral de fer très estimé, la *sidérose*. Il cristallise en rhomboédres isomorphes de ceux de la calcite et de la magnésite ; il est presque incolore à l'état pur, mais d'ordinaire coloré en jaune brun par un commencement d'oxydation. Il se sépare des solutions aqueuses d'un sel ferreux par addition d'un carbonate soluble sous forme d'un précipité blanc verdâtre qui se dissout sans peine avec effervescence dans les acides et se colore assez vite en brun par oxydation.

Hydrate ferrique. — Les sels ferriques donnent par addition d'une base l'hydrate ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sous forme d'un précipité brun floconneux, très gélatineux s'il a été précipité à froid. Si l'on chauffe la liqueur qui contient le précipité, celui-ci devient plus compact et se laisse aisément recueillir sur le filtre.

L'hydrate ferrique est une base très faible, pratiquement insoluble dans l'eau. L'hydrate ferrique se dissout dans les acides s'il est fraîchement précipité et n'a pas été chauffé ; mais, par un séjour prolongé à la chaleur, il se transforme en une variété moins soluble, sans doute avec formation partielle d'anhydride. Calciné au rouge, il perd de l'eau et se transforme en sesquioxyde de fer, conformément à l'équation



Cet oxyde calciné est à peu près insoluble dans les acides et ne se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré que si on le chauffe pendant plusieurs jours ; la dissolution se fait mieux si on le réduit en même temps à l'état de sel ferreux.

L'hydrate ferrique possède au plus haut degré la faculté de former des *solutions colloïdales*. On obtient une solution de ce genre en dissolvant l'hydrate ferrique fraîchement précipité dans une solution concentrée de chlorure ferrique : il se forme des sels basiques solubles, et l'on soumet la liqueur à la diffusion à travers une feuille de papier parchemin plongée dans l'eau pure. Les solutions aqueuses du chlorure ferrique sont comme tous les sels ferriques partiellement hydrolysées en acide libre et hydrate ferrique colloïdal. Comme l'acide chlorhydrique diffuse très vite, alors que l'hydrate ferrique et le chlorure basique ne peuvent presque pas traverser le parchemin, l'acide libre s'élimine tout d'abord. Par là l'équilibre chimique de l'hydrolyse est rompu, une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique doit se

séparer, qui est aussi chassée par diffusion. Ces réactions continuent jusqu'à ce que la vase ne contienne plus ou presque plus que de l'hydrate ferrique colloïdal.

La solution ainsi obtenue est d'une couleur rouge sang foncée et montre très nettement les propriétés caractéristiques des solutions colloïdales. Elle ne possède pas à un degré sensible la conductibilité électrique; ses points d'ébullition et de congélation sont à peine différents de ceux de l'eau pure. L'addition d'un électrolyte la précipite, et l'hydrate ferrique se sépare en flocons. Elle est impropre ou à peu près impropre à fournir des réactions chimiques; en particulier elle ne montre aucun des caractères analytiques des sels ferriques, dont il sera parlé plus loin, car elle ne contient pas d'ion ferrique. Abandonnée en présence d'acide chlorhydrique, elle se transforme petit à petit en un liquide possédant les propriétés ordinaires de la solution de chlorure ferrique.

On prépare pour les usages médicaux les solutions colloïdales d'hydrate ferrique de la manière sus-indiquée, et on les vend dans les pharmacies sous le nom de *fer oxydé dialysé*.

Dans la nature, on rencontre aussi bien l'hydrate que l'oxyde ferrique; tous deux sont des minerais de fer importants, qu'on appelle *hématite brune* et *hématite rouge*. La première est l'hydrate; on la rencontre en masses brillantes d'un brun noir que le frottement transforme en une poudre jaune brun. L'oxyde de fer cristallise en rhomboédres isomorphes avec ceux du corindon (p. 148, t. II) et d'un aspect métallique noir; sous cette forme, on l'appelle *fer spéculaire* ou *oligiste*. L'oxyde de fer amorphe est d'une couleur rouge noir; tous deux se transforment par frottement en une poudre rouge, ce qui permet facilement de distinguer le dernier de l'hydrate naturel auquel par ailleurs il ressemble un peu.

L'oxyde et l'hydrate ferriques sont extraordinairement répandus dans la nature. Dans les roches primitives, le fer se présente régulièrement à l'état de silicate; par l'effet du temps la silice se sépare et il reste l'hydrate. Celui-ci se mélange à toutes les roches sédimentaires et leur communique une couleur qui va du jaune brun au rouge. Là où se passent des actions réductrices, par exemple en présence de substances organiques, l'hydrate ferrique est réduit en la combinaison foncée de la page 169, t. II, qui colore les matériaux correspondants en gris bleu ou bleu verdâtre. On voit souvent cette couleur dans les argiles ferrugineuses; par cuisson la substance organique est détruite, et le fer se transforme en oxyde de fer, par lequel l'argile auparavant bleue semble maintenant colorée en rouge.

L'hydrate ferrique a beaucoup d'analogie avec l'hydrate d'aluminium, surtout par ce fait que leurs sels ont même composition et sont en outre le plus souvent isomorphes. L'hydrate ferrique, comme l'hydrate d'aluminium, est déjà complètement précipité par l'ammoniaque de ses solutions salines. Il y a pourtant une différence, c'est qu'il n'est pas dissous par les bases fortes comme l'hydrate d'aluminium; on peut même fonder là-dessus une méthode de séparation des deux hydrates, mais cette méthode n'est pas très rigoureuse. En effet, cette différence, ou cette incapacité de l'hydrate ferrique de former des anions oxygénés (p. 149, t. II) est une simple question de degré; dans des solutions très concentrées des hydrates alcalins, l'hydrate ferrique se dissout très sensiblement, et les alcalis caustiques préparés dans des chaudrons de fer sont presque toujours ferrugineux. Si l'on dilue la solution, la combinaison se défait et l'hydrate ferrique se sépare peu à peu sous forme d'un dépôt brun au fond du vase.

En présence d'un grand nombre de matières organiques, comme l'acide tartrique, le sucre, la glycérine et d'autres qui contiennent toutes plusieurs groupes hydroxyles, les alcalis ne précipitent plus l'hydrate ferrique des solutions des sels ferriques; il se produit des liqueurs brunes, mais limpides, qui ne montrent qu'imparfaitement les réactions du fer. La description des composés qui se produisent ici appartient à la chimie organique; ce sont des substances du genre des sels, qui ne contiennent pas le fer à l'état de cation, mais sous forme d'anion complexe. Nous en parlons ici seulement parce qu'ils prennent facilement naissance, et, lorsqu'ils se forment, rendent plus pénible la détermination et la séparation du fer dans l'analyse. Il faut alors détruire la substance organique, et le plus simple est de chauffer fortement.

Oxyde magnétique de fer. — L'oxyde de fer se combine à l'oxydure de fer pour former une combinaison $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4$, très abondante dans la nature, et qui est un minerai de fer très estimé. On la nomme *magnétite*, car elle présente souvent un magnétisme naturel intense; le nom chimique est *oxyde salin de fer*.

La magnétite cristallise en octaèdres réguliers isomorphes du spinelle (p. 150, t. II), qui se compose d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de magnésium, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$. Comme on voit, les deux combinaisons sont formées sur le même type, car toutes deux sont formées de la réunion d'un poids de combinaison d'un sesquioxyde M_2O_3 et d'un poids de combinaison d'un protoxyde MO . Mais, dans notre cas, le métal est toujours le fer, qui, lorsqu'il est divalent, joue le rôle

du magnésium, lorsqu'il est trivalent celui de l'aluminium. Dans la magnétite les deux isomorphismes du fer se vérifient donc simultanément.

Si l'on mélange un sel ferreux avec un sel ferrique en proportions telles que le second contienne deux fois autant de fer que le premier, et si l'on verse le mélange dans de la soude en excès, on obtient un précipité noir, grenu, qu'on peut regarder comme un hydrate de cette combinaison. Il semble aussi exister une base salifiable qui est une combinaison d'hydrate ferreux et d'hydrate ferrique, et qui donne aux sels ferreux leur coloration verdâtre; mais, si elle existe, elle est très instable, car ses sels sont presque entièrement décomposés en un mélange de sels ferreux et ferriques.

Sels ferriques. — Le *chlorure ferrique*, FeCl_3 , s'obtient en chauffant du fer dans un courant de chlore. Il se sublime alors sous forme de cristaux verts sombres, d'éclat métallique, et il est bien plus volatil que le chlorure ferreux.

Les cristaux se dissolvent dans l'eau avec dégagement d'une grande quantité de chaleur, et forment une solution jaune brun d'où l'on ne peut plus retirer le sel anhydre par concentration et évaporation. Selon la température et la concentration, il cristallise au contraire quatre hydrates différents, dont la teneur en eau va de 6 à $2\text{H}_2\text{O}$. Si l'on essaye de chasser ce qui reste d'eau par la chaleur, du gaz chlorhydrique se sépare et il reste de l'oxyde de fer.

Le perchlorure de fer hydraté s'obtient en dissolvant l'oxyde de fer dans l'acide chlorhydrique, en faisant passer une solution de chlore dans une solution de chlorure ferreux, et par d'autres procédés encore. On évapore la solution jusqu'à ce que sa teneur en eau corresponde à la formule $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$; elle se prend alors par le refroidissement en cristaux jaunes du sel hydraté qui se dissolvent très facilement dans l'eau. La solution aqueuse à 43,5 pour 100 est officinale.

Le chlorure ferrique se dissout aussi dans d'autres dissolvants, comme l'alcool et l'éther. Les solutions sont jaunes, le jaune est donc la couleur du chlorure ferrique non dissocié.

Les solutions aqueuses du sel ont une réaction fortement acide, car elles subissent une certaine hydrolyse par suite des propriétés faiblement basiques de l'hydrate ferrique. La dissociation augmente avec la dilution et la température. Elle se trahit déjà à l'œil, parce que la couleur jaune du chlorure ferrique non dissocié disparaît, et fait place à la couleur rouge brun de l'hydrate ferrique colloïdal.

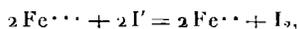
On peut rendre ces faits intuitifs par quelques expériences fort simples. On prend deux quantités égales et petites d'une solution assez diluée de chlorure ferrique, et l'on ajoute à l'une d'elles assez d'eau pour la rendre presque incolore. Si l'on ajoute à l'autre portion un volume égal d'acide chlorhydrique fort, on obtient un liquide fortement coloré en jaune. La grande concentration de l'ion chlore dans la seconde expérience empêche fortement la dissociation électrolytique du perchlorure de fer, et la couleur jaune du corps non dissocié prédomine.

Si l'on fait deux parts d'une solution de chlorure ferrique dilué presque à décoloration, qu'on les porte dans deux tubes à essai d'égale dimension, et qu'on chauffe l'une, elle se colore en brun rouge par production hydrolytique d'acide chlorhydrique et d'hydrate ferrique colloïdal. Cette coloration subsiste si l'on place le tube chauffé dans l'eau froide, de façon à ramener les deux liquides à la même température. Mais, si l'on conserve les deux tubes quelques jours, la coloration de la solution chauffée diminue graduellement et, finalement, les deux échantillons ont de nouveau la même couleur. Cela provient de ce que l'hydrolyse, très avancée à haute température, rétrograde à température plus basse, l'acide chlorhydrique et l'hydrate ferrique se retransformant en majeure partie en chlorure ferrique, ou en ion ferrique et en ion chlore.

Bromure et iodure ferriques. — Tandis que le composé bromé de la série ferrique n'a pas d'intérêt particulier, il n'en est pas de même du composé iodé. On a déjà mentionné (p. 168, t. II) le fait qu'il existe ici un équilibre chimique mesurable entre les constituants. Si l'on ajoute à une solution d'iodure ferreux FeI_2 assez d'iode libre pour répondre à la formule FeI_3 , il se dissout, mais la solution présente encore les réactions de l'iode libre et laisse évaporer ce dernier à haute température. La réaction



a donc lieu incomplètement; la réaction inverse est au même moment possible dans une large mesure. Si l'on enlève de l'iode dans l'état d'équilibre, la réaction doit se poursuivre en sens inverse, c'est-à-dire il doit rester finalement de l'iodure ferreux, avec cette remarque que la réaction devient d'autant plus difficile que plus d'iode a déjà été enlevé. Si l'on met en évidence les ions, l'équation devient



et l'on peut se reporter aux considérations de la page 168, t. II.

On utilise cette réaction en analyse pour séparer l'iode du chlore et du brome. A cet effet, on additionne la solution qui contient les ions des halogènes d'un sel ferrique en excès et l'on distille le liquide. L'iode se sublime avec la vapeur d'eau, tandis que les ions chlore et brome demeurent. L'iode sublimé est recueilli dans une solution d'iodure de potassium et titré à l'hyposulfite.

Dans la préparation de l'iodure de potassium on obtient comme produit intermédiaire un mélange d'iodure ferreux et d'iodure ferrique. On mélange de l'iode et du fer dans de l'eau dans le rapport $3\text{Fe} : 8\text{I}$; tout se dissout, et l'on précipite la solution par la potasse caustique ou le carbonate de potassium. L'iodure de potassium reste dans la solution et le fer se sépare sous la forme de l'oxyde salin mentionné page 174, t. II, qui se laisse bien plus facilement filtrer et laver que les autres oxydes de fer.

Perfluorure de fer, FeF_3 . — Il se distingue en ce qu'il est extrêmement peu dissocié en ses ions, et, par suite, ne présente pas les réactions qui appartiennent à l'ion ferrique ou à l'ion fluor. C'est un composé blanc difficilement soluble, qui forme avec les fluorures alcalins des composés du type de la cryolithe (p. 152, t. II), qui sont les sels alcalins d'un ion ferrifluorure trivalent, FeF_6''' .

Sulfate ferrique, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. — On l'obtient en ajoutant à une solution de sulfate ferreux la moitié du poids d'acide sulfurique qu'il contient, et laissant évaporer la solution additionnée d'acide azotique (pour transformer par oxydation l'ion ferreux en ion ferrique). Après calcination du résidu, il reste finalement une poudre jaunâtre qui semble refuser de se dissoudre dans l'eau; mais, si on la laisse longtemps dans l'eau, elle s'y dissout abondamment et l'on peut préparer des solutions assez concentrées. C'est donc un sel de très petite vitesse de dissolution.

Les solutions semblent colorées en brun rouge, mais cette coloration est d'autant plus pâle qu'on ajoute plus d'acide libre. Ceci provient de l'hydrolyse, qui est entravée par l'acide libre. Une forte dilution fait de nouveau croître l'hydrolyse.

Le sulfate ferrique cristallise avec le sulfate de potassium ou d'ammonium en aluns qu'on nomme *aluns de fer*. Le sel se présente en octaèdres qui sont généralement d'apparence violette (sans doute à cause d'une trace de manganèse); à l'état pur il est presque incolore, un peu jaunâtre. On utilise généralement l'alun de fer lorsqu'on a besoin d'un sel ferrique et que, pour une raison ou pour une autre, le perchlorure de fer est exclu.

Sulfocyanate ferrique, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. — C'est un sel extrêmement soluble dans l'eau, qui, à l'état non dissocié, a une couleur rouge brun foncée. Par conséquent, on peut reconnaître les moindres traces d'ion ferrique, en ajoutant à la solution un excès d'ion sulfocyanate, par exemple du sulfocyanate de potassium. Comme la réaction provient du sulfocyanate ferrique non dissocié (car l'ion sulfocyanate comme l'ion ferrique est incolore ou faiblement coloré), elle sera d'autant plus nette que, toutes choses égales d'ailleurs, il y aura plus de composé non dissocié.

On obtient ce résultat d'abord par un grand excès d'ion sulfocyanate. Si l'on n'ajoute à une solution contenant très peu d'ion ferrique que la quantité équivalente d'ion sulfocyanate, il ne se produit qu'une coloration faible, qui augmente à mesure qu'on augmente la concentration de l'ion sulfocyanate. La réaction devient encore plus nette lorsqu'on agite la liqueur avec de l'éther. Le sulfocyanate ferrique, à l'état non dissocié, est soluble dans l'éther; la partie non dissociée commence donc par se dissoudre en majeure partie dans l'éther, il s'en reforme dans la solution aqueuse, qui repasse dans l'éther, et dans l'état d'équilibre final il y a beaucoup plus de sulfocyanate de fer non dissocié dans l'éther qu'il n'y en avait d'abord dans la solution aqueuse. Il en résulte un accroissement corrélatif de la sensibilité de la réaction.

Si l'on ajoute une solution concentrée de sulfate de sodium ou d'ammonium à une liqueur colorée en rouge par le sulfocyanate de fer, la couleur rouge diminue et finit par disparaître entièrement. Ceci provient de ce que l'ion sulfate présent en abondance absorbe l'ion ferrique pour former du sulfate ferrique non dissocié, qui est incolore. Les sels d'acides monobasiques n'agissent pas aussi énergiquement, car d'ordinaire les sels ferriques d'acides polybasiques sont bien moins dissociés que ceux d'acides monobasiques. Les fluorures agissent très énergiquement (p. 177, t. II).

Autres sels ferriques. — L'*acétate ferrique* est un sel instable dont les propriétés sont intéressantes en analyse. Si l'on ajoute à la solution d'un sel ferrique de l'acétate de sodium (ou de l'ion acétate sous n'importe quelle forme) la liqueur se colore en rouge foncé sous l'influence de l'acétate ferrique non dissocié. On utilise ce phénomène pour reconnaître l'acide acétique, mais il y a nombre d'autres anions qui donnent des couleurs du même genre, de sorte que la réaction n'est pas univoque. Si l'on chauffe la solution rouge, elle se trouble et il se forme un précipité d'acétate basique qui renferme tout

le fer. On peut de la sorte précipiter le fer (à l'état de sel ferrique) en solution acide, ce qui est important pour beaucoup de séparations.

Si on laisse refroidir la liqueur contenant le précipité, elle se colore de nouveau lentement en rouge, et le fer se redissout. Il faut donc filtrer le précipité à chaud, si l'on veut faire une séparation rigoureuse.

L'explication de la réaction est la même que celle qui a été donnée (p. 157, t. II) à propos de l'acétate d'aluminium. Comme l'acide acétique est un acide faible (dont l'ion hydrogène est encore diminué par l'excès d'ion acétate provenant de l'acétate de sodium), il se fait une forte hydrolyse, qui à chaud va assez loin pour amener la précipitation d'hydrate ferrique ou d'acétate basique. La formation inverse à basse température provient d'une diminution de l'hydrolyse.

Phosphate ferrique, FePO_4 . — On l'obtient en additionnant de phosphate de sodium une solution acétique d'un sel ferrique. C'est un précipité blanc gélatineux qui, à la différence de la plupart des autres phosphates, n'est pas sensiblement soluble dans l'acide acétique. Cette propriété fait qu'on l'emploie en analyse.

Sulfures de fer. — En chauffant du fer avec du soufre, on obtient une masse noire de composition FeS , que nous avons appris à connaître comme matière première de la préparation de l'hydrogène sulfuré. On peut en préparer des quantités quelconques en chauffant au rouge une barre de fer à l'une de ses extrémités, et en la plongeant dans un grand creuset où l'on ajoute du soufre en morceaux. La chaleur fournie par la réaction est assez grande pour fondre le sulfure de fer, et il suffit de pousser la tige de fer en ajoutant du soufre pour continuer l'opération.

Un sulfure hydraté de couleur noire se forme lorsqu'on mélange du soufre et de la limaille de fer dans la proportion 32 : 56, et qu'on les abandonne à eux-mêmes après les avoir humectés d'eau. La réaction commence lentement, s'accélère d'elle-même par la chaleur qu'elle dégage et, lorsqu'on opère sur de grandes quantités, peut devenir assez vive pour porter la masse à l'incandescence. Des expériences de ce genre ont autrefois été souvent faites à titre d'imitation des phénomènes volcaniques; mais, comme la lave des volcans naturels n'est pas constituée par du sulfure de fer, il ne peut s'agir que d'une ressemblance extérieure.

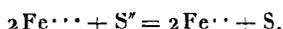
Le sulfure de fer est facilement décomposé par les acides en sel ferreux et hydrogène sulfuré (p. 321, t. I); il ne se produit donc pas

lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution d'un sel ferreux. Le sulfhydrate d'ammoniaque produit au contraire dans les solutions de sels ferreux un précipité noir de sulfure de fer hydraté, qui, à l'état finement divisé, semble vert noirâtre et fournit une réaction très sensible du fer. A l'air le sulfure de fer s'oxyde vite, en formant d'abord du sulfate ferreux, de sorte qu'on ne peut le laver sur le filtre sans qu'il commence à se dissoudre.

Dans la nature, le sulfure de fer se rencontre sous le nom de *pyrroutine* en masses jaune brun d'un éclat métallique, qui ont à très peu près la composition du sulfure de fer, mais renferment toujours un petit excès de soufre. Il n'y a pas encore d'explication satisfaisante de cette exception à la loi des proportions définies.

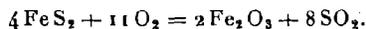
Un sulfure de fer, dont la composition correspondrait à celle du sesquioxyde, serait par conséquent Fe_2S_3 , n'est pas connu. C'est là une exception remarquable à la règle, sans cela générale, que les composés oxygénés et sulfurés ont la même composition. Cette exception devient encore plus frappante par le fait que le sulfure de fer le plus répandu dans la nature a la composition FeS_2 , qui est sans analogue dans les composés oxygénés.

Si l'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la solution d'un sel ferrique, il se forme un louche blanc, et la solution devient acide. Le trouble est du soufre finement divisé, et la réaction est une réduction par l'hydrogène sulfuré de l'ion ferrique en ion ferreux. La manière la plus simple de se représenter le phénomène est de concevoir que l'ion soufre négatif a réagi sur l'ion ferrique positif, le premier perdant la totalité, le second une partie de sa charge



L'ion hydrogène provenant de l'hydrogène sulfuré cause l'apparition de la réaction acide.

Le bisulfure de fer, FeS_2 , s'appelle en minéralogie *pyrite*; il forme des cristaux d'un jaune de laitou appartenant au système régulier, et qui se trouvent abondamment dans la nature (par exemple comme inclusions dans presque tous les schistes houillers). La pyrite est une matière première importante pour la préparation de l'acide sulfurique; à cet effet, on la grille dans des fours de construction spéciale, c'est-à-dire qu'on la chauffe en présence de l'air, puis on la brûle sans chauffer davantage: l'oxyde de fer reste et le gaz sulfureux s'échappe:



Chauffée à l'abri de l'air, la pyrite perd une partie de son soufre.

Acide ferrique et ferrates. — Si l'on chauffe un mélange de fer et de salpêtre, la combustion se fait avec réaction violente. On dissout dans l'eau le produit refroidi (pas à chaud), et l'on obtient un liquide d'une couleur rouge foncé, qui est assez peu stable, car il se décolore vite, en même temps que des flocons d'oxyde de fer se déposent. On obtient un liquide de même aspect par électrolyse d'une lessive de potasse avec une anode de fer doux, ou en faisant passer un courant de chlore dans une solution de potasse contenant de l'hydrate ferrique.

La couleur rouge provient d'une quantité très petite d'un sel de composition K_2FeO_4 , et qui contient par suite l'anion FeO_4'' . Le sel dissous se décompose très facilement, en perdant de l'oxygène. Si l'on acidule la décomposition est instantanée. Le ferrate de potassium est un peu plus stable à l'état solide; il est isomorphe avec le sulfate de potassium K_2SO_4 .

Composés cyanogénés du fer. — Nous avons déjà dit, à propos de la description du cyanure de potassium, que ce sel s'unit au fer pour former des composés bien cristallisés et stables. Ceux-ci se présentent comme des sels d'anions complexes, qui contiennent bien du fer, mais ne montrent pas d'ordinaire les réactions du fer. Comme les « réactions du fer » sont celles des ions ferreux et ferriques, on peut en conclure que ceux-ci sont absents ou du moins n'existent qu'en quantité infiniment petite.

On obtient ces composés très aisément par l'action d'un cyanure alcalin sur du fer ou un composé quelconque du fer. Avec le fer métallique, la réaction a lieu avec dégagement d'hydrogène et formation d'hydrate de potassium, d'après l'équation



Si l'on prend un sel de fer quelconque, il se forme le sel correspondant de potassium. Il est indifférent ici d'avoir affaire à un sel de fer soluble ou insoluble, car le cyanure de potassium agit dans tous les cas comme dissolvant.

Par concentration de la solution, on obtient le sel sous forme de cristaux jaune clair hydratés, de formule $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, qui fournissent une solution jaune pâle. Comme on le voit sur la formule, il s'agit du sel de potassium d'un ion tétravalent $Fe(CN)_6$, qui s'appelle *ion ferrocyanhydrique*; le sel de potassium s'appelle par conséquent *ferrocyanure de potassium*. Il est plus connu sous son ancien nom de *prussiate jaune* (en allemand *gelbes Blutlaugen-*

salz, ainsi nommé à cause de sa couleur et parce qu'on l'a obtenu d'abord par carbonisation du sang et lixiviation du résidu).

Les ferrocyanures ne montrent pas plus les réactions du cyanogène que celles du fer; en particulier ils ne sont pas toxiques, alors que l'ion cyanogène l'est au plus haut degré. C'est une preuve de plus que les composants de ce sel ne sont pas juxtaposés comme dans les sels doubles ordinaires, mais se sont unis pour former un nouvel anion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Si l'on ajoute, à la solution concentrée du sel de potassium, de l'acide chlorhydrique fort, il se forme un précipité cristallin blanc généralement un peu teinté de bleu, qui a la composition $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et est par suite l'acide ferrocyanhydrique. Celui-ci se dissout facilement dans l'eau pour former une liqueur fortement acide, qui n'est pas très stable, mais laisse se déposer un précipité bleu, en même temps qu'elle subit une décomposition compliquée.

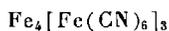
L'acide ferrocyanhydrique s'unit à toutes les bases pour former les sels correspondants; ceux des métaux alcalins sont facilement solubles, ceux des métaux alcalino-terreux sont difficilement solubles, ceux des métaux lourds sont pratiquement insolubles. Ces derniers ont en général des couleurs remarquables, et servent par suite à reconnaître certains métaux.

Si l'on ajoute une solution de ferrocyanure de potassium à une solution qui contient l'ion ferreux, il se forme un précipité blanc, le sel ferreux de l'ion ferrocyanique $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. On peut répéter à propos de ce précipité ce qui a été dit (p. 169, t. II) de l'hydrate ferreux. On ne peut l'obtenir blanc qu'à l'abri de l'oxygène, et la moindre trace d'oxygène libre ou d'un agent d'oxydation quelconque le colore en bleu, avec formation du composé ferrique dont il va être question. Aussi se sert-on de ce précipité pour démontrer l'absence d'oxygène libre, par exemple dans des gaz, et c'est pour ce but un des moyens les plus sensibles.

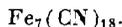
Il faut remarquer que les deux portions de fer se comportent bien différemment dans ce composé. Tandis que les deux tiers sont entrés dans le sel comme ion ferreux, et se comportent en conséquence, le troisième tiers réagit autrement. Si, par exemple, on verse sur le précipité blanc une solution de potasse, il est décomposé, de l'hydrate ferreux se sépare, et la liqueur contient du ferrocyanure de potassium. Les deux tiers du fer vont ainsi dans le précipité, le troisième tiers va dans la solution; la solution de ferrocyanure de potassium n'est plus modifiée par un excès de potasse.

Si l'on met en présence l'ion ferrocyanure et l'ion ferrique (à la

place de l'ion ferreux), il se produit le sel ferrique de l'acide ferrocyanhydrique. Comme l'ion ferrique est trivalent et l'ion ferrocyanure tétravalent, le sel neutre a besoin pour quatre poids de combinaison de l'ion ferrique de trois poids de combinaison d'ion ferrocyanure, et la formule du sel est

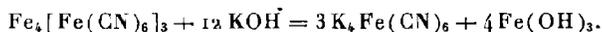


ou, en gros,



Le composé est un précipité d'une couleur bleu foncé, dont la couleur est très facilement reconnaissable, même sur de petites quantités et qui fournit par suite une réaction très sensible de l'ion ferrique. A cause de sa belle couleur on le prépare industriellement, et il est mis dans le commerce sous le nom de *bleu de Berlin* ou *bleu de Prusse*. De là vient qu'on appelle *acide prussique* et *prussiates* l'acide et les sels de l'ion ferrocyanique. Dans l'application, il faut observer qu'il est bien insensible aux acides, mais décoloré et décomposé par les bases.

Cette décomposition par les bases repose sur des phénomènes tout à fait analogues à ceux qui ont été décrits plus haut. Si l'on traite ce ferrocyanure ferrique (comme il devrait s'appeler) par la potasse, il se reforme du ferrocyanure de potassium avec départ d'hydrate ferrique :



Les deux portions de fer du composé se comportent ici encore différemment.

Des phénomènes du même genre servent à la préparation en grand du cyanure jaune. Dans les usines à gaz on enlève au gaz d'éclairage brut son hydrogène sulfuré au moyen d'un mélange de chaux et de vitriol vert : l'hydrogène sulfuré se transforme en sulfure de fer. En même temps il se trouve dans le gaz brut du cyanure d'ammonium en petite quantité, qui se transforme en passant sur les épurateurs en cyanure de calcium, puis en ferrocyanure de calcium. Ce sel est extrait par l'eau, après addition de chaux s'il y a lieu, et transformé en sel de potassium par du sulfate ou du carbonate de potassium. Le sulfure de fer en s'oxydant spontanément à l'air reforme du sulfate ferreux, et, par addition d'une nouvelle quantité de chaux, la masse épurante est de nouveau utilisable ou « régénérée ».

C'est aussi sur les réactions précédentes que repose le procédé indiqué page 504, t. I, pour décèler de petites quantités d'acide cyanhydrique. On sursature la solution avec de la potasse ou de la soude,

pour former un cyanure alcalin, puis on ajoute un sel ferreux : il se produit du ferrocyanure de potassium (p. 181, t. II); il faut que le sel de fer soit en excès. Si maintenant on acidule la liqueur, l'ion ferrocyanure réagit sur l'ion ferrique entrant dans la solution, et il se précipite du bleu de Prusse. Si la quantité de cyanogène est très petite, le bleu de Prusse reste à l'état de solution colloïdale, et l'on obtient un liquide bleu limpide.

Tandis que l'ion ferrocyanure est très stable à froid, il se décompose au rouge en donnant des composés plus simples. Le cyanure jaune noircit à la fusion, de l'azote se dégage, du fer carburé se sépare, et la masse fondue se compose essentiellement de cyanure de potassium :



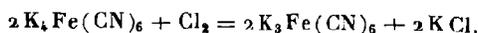
C'est là l'ancienne préparation du cyanure de potassium, mais on perd un tiers du cyanogène. Pour éviter cette perte, on fond à présent le cyanure jaune soigneusement desséché avec du sodium. Alors il se sépare du fer, et l'on obtient un mélange de cyanure de potassium et de cyanure de sodium, qui, pour la plupart des applications, est aussi utile que le cyanure de potassium pur, car ces applications utilisent l'ion cyanogène, non l'ion potassium. La masse très fusible est bien plus facile à verser et à séparer du fer que, dans l'ancienne préparation, le cyanure de potassium du carbure de fer.

Sous l'action des acides, l'acide ferrocyanhydrique se décompose lui aussi à une douce chaleur. Si l'on distille du cyanure jaune avec de l'acide sulfurique étendu, de l'acide cyanhydrique passe à la distillation, tandis que la moitié environ du cyanogène reste sous forme d'une combinaison bleu clair voisine du ferrocyanure ferreux (p. 182, t. II). La décomposition est trop compliquée pour être représentée par une équation simple. Maintenant que le cyanure de potassium à peu près pur est facile à trouver dans le commerce, il est plus simple de le décomposer par un acide étendu, si l'on veut préparer l'acide prussique.

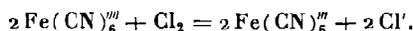
Ferricyanures. — Si l'on traite la solution de cyanure jaune par des agents oxydants, elle se colore en vert brun foncé, et par évaporation la liqueur laisse déposer des cristaux colorés en rouge foncé d'un sel anhydre, qui a la composition $K_3Fe(CN)_6$, et se dissout facilement dans l'eau à laquelle il donne une couleur jaune intense. Mais la solution se décompose assez vite, tandis que le sel desséché est stable.

Si l'on se sert du chlore comme agent oxydant, le phénomène peut

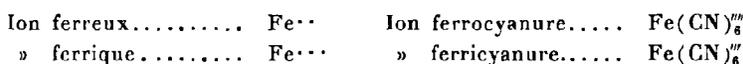
se formuler ainsi :



ou, en n'écrivant que les ions,



Comme on le voit par ces formules, l'anion du nouveau sel est composé comme celui de l'ancien, savoir $Fe(CN)_6$, avec la différence que le nouvel anion est trivalent alors que l'ancien était tétravalent. On trouve ici une différence du même genre que celle qui existe entre l'ion ferreux et l'ion ferrique, qui ont aussi même composition et charge différente. Et comme une augmentation de charge positive équivaut à une diminution de charge négative, ils se correspondent ainsi :



comme l'indique aussi leur dénomination.

Les propriétés générales des ferricyanures ressemblent à celles des ferrocyanures. Dans ces composés on ne peut plus mettre en évidence ni les réactions de l'ion ferrique, ni les réactions de l'ion cyanogène. Mais les réactions des sels de fer sont un peu différentes.

Mis en présence l'un de l'autre, l'ion ferreux et l'ion ferricyanure donnent lieu à un précipité bleu très semblable au bleu de Prusse, mais d'une composition un peu différente. Car ce sel, le ferricyanure ferreux, a la composition $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, en somme $Fe_5(CN)_{12}$. Il contient pour 1 de fer 2,40 de cyanogène, tandis que le bleu de Prusse contient pour 1 de fer 2,53 de cyanogène.

Avec les sels ferriques il ne se forme pas de précipité, mais la liqueur devient plus foncée. Le ferricyanure ferrique est soluble dans l'eau et présente à l'état non dissocié une couleur foncée.

Avec de l'acide chlorhydrique concentré on peut séparer de la solution saline de l'acide ferricyanhydrique, $H_3Fe(CN)_6$, en aiguilles brunes facilement décomposables et très facilement solubles dans l'eau.

Les alcalis décomposent le composé ferreux bleu comme le bleu de Prusse, car il se produit du ferrocyanure de potassium et de l'hydrate ferrique, au lieu de ferricyanure de potassium et d'hydrate ferreux, qu'on attendrait. Ceci provient de ce que le ferricyanure de potassium produit d'abord est réduit par l'hydrate ferreux, qui est un réducteur énergique, en composé ferreux, tandis que l'hydrate ferreux devient de l'hydrate ferrique.

Autres composés complexes. — Outre le cyanogène, il y a bien d'autres corps avec lesquels le fer peut former des composés complexes qui contiennent des ions renfermant du fer et, par suite, ne montrent que peu ou point les réactions des ions fer. Nous passerons ici sur la description de la plupart de ces matières; nous pouvons seulement en citer quelques-unes, qui sont importantes à des points de vue spéciaux, surtout en analyse.

Il faut d'abord citer les composés qui se produisent lorsqu'on met en présence d'un sel ferreux du bioxyde d'azote ou des combinaisons plus oxygénées de l'azote. Ces dernières sont alors réduites à l'état de bioxyde d'azote, et celui-ci se combine avec l'ion ferreux pour former l'ion complexe $\text{FeNO}\cdot$ d'une couleur brun noirâtre intense. Celui-ci est d'ailleurs assez instable, car il suffit de faire bouillir la solution pour le dissocier en bioxyde d'azote qui s'échappe et en ion ferreux qui reste en solution. On se sert de cette réaction pour préparer le bioxyde d'azote pur avec du gaz impur. Il y a là aussi un réactif analytique du bioxyde d'azote et des composés plus oxygénés de l'azote (p. 388, t. I).

Enfin des anions complexes du fer sont formés par les composés de l'hydrate ferrique avec les corps organiques (et parfois inorganiques) hydroxylés, dont on a parlé page 174, t. II. On les reconnaît à ce que leurs solutions ne sont pas précipitées par les alcalis.

Oxalates de fer. — Parmi les composés complexes il faut aussi compter les oxalates de fer, qui, à cause de leur couleur différente de celle des composés ferreux et ferriques ordinaires, ont été depuis longtemps considérés comme une énigme chimique.

Si l'on ajoute à un sel ferreux de l'acide oxalique libre, il se fait un précipité cristallin d'oxalate ferreux, difficilement soluble dans l'eau. A la différence des autres sels ferreux, il n'est pas verdâtre, mais jaune rouge comme un sel ferrique. Il se dissout dans un excès d'oxalate de potasse avec une couleur jaune rouge intense, et l'on peut extraire de cette solution un sel cristallisé de composition $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Il se forme donc dans la solution un sel de l'ion complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$.

On emploie la solution de ferroxalate de potassium, qu'on prépare au moment de l'emploi par mélange des solutions de vitriol vert et d'oxalate neutre de potassium, en photographie, pour le développement des plaques au bromure d'argent : elle possède en effet des propriétés réductrices énergiques.

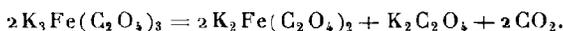
L'hydrate ferrique humide se dissout facilement dans l'acide oxa-

lique. La liqueur, par un nouveau contraste avec les sels ferriques, est colorée en vert. Mais sa couleur est d'un beau vert émeraude, non vert pâle, comme celle des sels ferreux. On peut extraire de la solution un oxalate ferrique, mal cristallisé et très décomposable. Au contraire, par addition d'un autre oxalate, on obtient des sels verts bien cristallisés de l'ion complexe ferrioxalate $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, par exemple le sel de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

Les solutions (également vertes) de ces sels ont à un haut degré la propriété d'être sensibles à la lumière. Une solution d'oxalate ferrique donne presque instantanément au soleil un précipité jaune d'oxalate ferreux avec dégagement de gaz carbonique :



Il en est de même des sels de l'acide ferrioxalique qui se transforment dans les sels correspondants de l'acide ferro-oxalique :



On se sert de cette propriété pour la production de photographies, particulièrement de photographies au platine, en effectuant par éclairage sous un « négatif » une réduction graduée, et en employant le ferro-oxalate de potassium ainsi préparé à la réduction du platine à partir d'un de ses composés. On a aussi utilisé la solution comme « photomètre chimique », c'est-à-dire comme appareil de mesure de l'intensité du rayonnement actif chimiquement. Mais les résultats ont peu de valeur, car, sans compter d'autres objections, chaque substance sensible à la lumière a une région de longueurs d'ondes privilégiées, qu'elle absorbe et emploie à des réactions chimiques. Il n'existe donc pas une « intensité lumineuse chimique » au sens absolu du mot, et chaque photomètre chimique ne donne que l'intensité d'une lumière déterminée, dépendant de sa nature.

Fer carbonyle. — L'oxyde de carbone forme avec le fer des composés très remarquables, qui se forment lentement lorsque les deux constituants sont mis en contact à la température ordinaire ou à une température peu élevée : il se forme ici différents corps qui contiennent, pour 1 de Fe, de 4 à 7 de CO, et sont très volatils, de sorte qu'ils se mélangent à l'état gazeux à l'oxyde de carbone en excès. Leur vitesse de formation est si petite que, même en employant du fer finement divisé offrant une grande surface, ils ne se forment qu'en petites quantités, difficiles à isoler et à préparer pures.

Dans les tuyaux de conduite en fer où passe un gaz riche en oxyde

de carbone, ces composés se produisent en quantité notable, surtout si les conduites sont longues et si l'oxyde de carbone a, par suite, le temps de se combiner avec le fer. Tandis que pour les emplois ordinaires les traces de fer dans le gaz sont sans importance, elles constituent un gros inconvénient pour l'éclairage à incandescence par le gaz, car l'oxyde de fer résultant de la combustion s'attache aux manchons et nuit à leur pouvoir éclairant.

Un exemple mieux connu de ces combinaisons sera décrit à propos du nickel.

Actions catalytiques du fer. — Aussi bien à l'état d'ion qu'à l'état de combinaison, le fer exerce souvent des actions catalytiques très considérables, surtout dans les phénomènes d'oxydation. Pour s'en faire une idée, il suffit de mélanger des solutions étendues d'eau oxygénée et d'acide iodhydrique, ou mieux d'iodure de potassium additionné d'acide acétique. Il se passe une réaction lente, qui met l'iode en liberté, comme on le voit par l'empois d'amidon. Si l'on ajoute une quantité très petite d'un sel ferrique quelconque, la couleur bleue apparaît incomparablement plus vite. De semblables accélérations ont été démontrées dans beaucoup de réactions.

On ne connaît pas encore de loi générale pour ces phénomènes. Mais ils sont importants à connaître, car d'eux sans doute dépend l'importance physiologique du fer. Aussi bien dans les globules rouges du sang que dans la matière colorante verte des cellules végétales assimilantes (c'est-à-dire réduisant l'acide carbonique à la lumière) on a constaté la présence du fer, et, bien que nous ne soyons pas présentement en état d'exprimer les lois de ces rapports, les faits mentionnés font du moins apercevoir une importante direction de recherches.

Métallurgie du fer. — Comme il n'y a pas dans la nature de masses notables de fer, il faut que les très grandes quantités de ce métal qu'emploie l'industrie soient préparées avec ses composés. On se sert presque exclusivement des composés oxygénés qu'on réduit par le charbon.

Cette réduction se fait principalement dans le haut fourneau, qui se compose d'une maçonnerie ovoïde allongée, où l'on verse par en haut des couches alternées de minerai de fer et de charbon, en plus des « fondants » nécessaires pour obtenir une scorie fluide. A la partie inférieure du fourneau est un petit espace cylindrique par où l'on insuffle de l'air chaud et où le fer fondu se rassemble.

Les changements que subit le minerai de fer dans un semblable fourneau sont assez variés. Dans les parties supérieures il s'échauffe seulement, ce qui chasse l'eau des minerais hydratés, l'acide carbonique du carbonate ferreux, et transforme ces minerais en oxyde de fer ou oxyde salin. Celui-ci est réduit en fer métallique dans les parties inférieures du fourneau par l'oxyde de carbone présent en abondance.

Comme la température n'est de loin pas suffisante pour fondre le métal, le fer réduit spongieux se rassemble avec le charbon en excès à la partie inférieure du fourneau. Là le fer se combine au charbon et fond à l'état de fonte ou fer brut pour se rassembler sur la sole du fourneau.

De là on le fait écouler de temps en temps et on le moule en blocs allongés ou on l'emploie à la préparation d'objets en fonte. Le laitier qui s'est formé en même temps, et qui est essentiellement un mélange de divers silicates, surnage au-dessus du fer fondu et peut s'écouler sans cesse par un trop-plein.

Le fer brut obtenu de la sorte contient, outre 4 pour 100 environ de carbone, du silicium, du phosphore, du soufre, parfois aussi du manganèse en quantités variables. Pour le transformer en fer doux et en acier, il faut non seulement diminuer sa teneur en carbone, mais le débarrasser autant que possible des autres impuretés, qui diminuent beaucoup la valeur de ces autres sortes de fer.

On se sert pour cela de différents procédés, qui ne se distinguent que par l'exécution, mais chimiquement reviennent tous au même : on élimine ces substances étrangères par oxydation. Les modifications chimiques sont le plus claires dans le procédé maintenant prédominant, le procédé Bessemer.

Le fer est porté à l'état fondu dans un grand récipient piriforme, et l'on insuffle de l'air chaud à travers le fer fluide. Alors les impuretés brûlent plus vite que le fer et leurs produits d'oxydation s'éliminent à l'état gazeux ou passent dans la scorie qui se forme simultanément. Tandis que de cette façon on peut aisément chasser le carbone, le silicium et le soufre, la séparation du phosphore ne put se faire tant que l'on employa un récipient portant un revêtement essentiellement argileux. C'est seulement lorsque celui-ci fut remplacé par un revêtement basique, en chaux ou en magnésie, grâce auquel le phosphore passe dans le laitier à l'état de phosphate correspondant, qu'il devint possible d'obtenir du fer doux de bonne qualité, ou de l'acier, en partant de fontes phosphorées. La scorie riche en acide phosphorique qu'on fabrique ainsi est un engrais

agricole important (p. 116, t. II) et se nomme, du nom de l'inventeur, *scorie Thomas*.

Le progrès de la décarburation par le procédé Bessemer, qui se fait très rapidement, peut se suivre à l'analyse spectrale de la flamme et s'arrêter au moment voulu. Si on laisse 2 pour 100 de carbone dans le fer, on a de l'acier; si on élimine le carbone jusqu'à 1 pour 100 ou moins, on obtient une sorte de fer doux qu'on nomme *acier fondu*.

Thermochimie du fer. — Voici les chaleurs de formation des composés du fer les plus importants :

Ion ferreux $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$	93 ^{kj}
» ferrique $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$	—39
Hydrate ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$	571
» ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$	829
Oxyde magnétique de fer Fe_3O_4	1107
Chlorure ferreux FeCl_2	343
» ferrique FeCl_3	402
Sulfure de fer hydraté $\text{FeS}\cdot\text{H}_2\text{O}$	100



CHAPITRE XXVIII.

MANGANÈSE.

Généralités. — L'élément manganèse est très voisin du fer. Il s'en distingue parce qu'il est plus facilement oxydable et que les composés supérieurs se forment plus facilement qu'avec le fer. D'ailleurs les composés correspondants du manganèse et du fer se ressemblent beaucoup et sont souvent isomorphes.

Le manganèse est très répandu dans la nature, mais beaucoup moins que le fer. On le trouve surtout à l'état de bioxyde de manganèse, corps dont nous avons à plusieurs reprises rencontré les nombreuses applications.

Au point de vue chimique, le manganèse se caractérise par une variété extraordinairement grande de composés. Il ne forme pas moins de cinq oxydes de degré d'oxydation différent, dont les moins élevés forment des bases, les plus élevés des acides. Aussi présente-t-il des analogies de famille et des relations d'isomorphisme très variées; tandis que la série des composés inférieurs se rattache au magnésium, les autres ont des relations d'isomorphisme avec l'aluminium, le titane, le soufre et le chlore.

Le poids de combinaisons du manganèse est $Mn = 55,0$.

Manganèse métallique. — Le manganèse pur était autrefois peu connu. Le métal fond encore plus difficilement que le fer, et comme celui-ci s'unit au charbon à haute température, si bien que l'élément obtenu par réduction des combinaisons oxygénées par le charbon contient toujours une assez grande quantité de carbone. Par réduction au moyen de l'aluminium, d'après le procédé Goldschmidt, on peut maintenant préparer facilement du manganèse exempt de carbone; on obtient un métal brillant, gris rougeâtre, plus dur que le fer, et très stable à l'air, alors que l'ancien métal contenant du carbone

s'oxyde très vite. Il se dissout très facilement dans les acides, et à cet égard occupe le premier rang parmi les métaux lourds; même dans l'acide acétique étendu, il se produit un dégagement tumultueux d'hydrogène. La dissolution contient le sel manganoux correspondant.

Le manganèse n'a pas d'emploi à l'état pur, mais on en utilise de grandes quantités pour l'additionner au fer. La fonte blanche (p. 164, t. II) en contient généralement de plus ou moins grandes quantités. Un fer de ce genre est particulièrement approprié au traitement par le procédé Bessemer, car la grande chaleur d'oxydation du manganèse facilite le maintien de la haute température nécessaire.

Ion manganoux. — La première série de composés que forme le manganèse dérive de l'ion divalent Mn^{++} , qui ressemble sous bien des rapports à l'ion magnésium. L'ion manganoux a une couleur rougeâtre pâle, n'exerce pas d'action physiologique particulière, et sa chaleur de formation est 210^{kj} .

Hydrate manganoux, $Mn(OH)_2$. — On l'obtient sous forme d'un précipité blanc rougeâtre lorsqu'on précipite une solution d'un sel manganoux par les alcalis. A l'air, ce précipité brunit rapidement en se transformant en hydrate manganique, $Mn(OH)_3$. Il ne se dissout pas dans un excès d'alcali, mais se dissout dans les sels ammoniacaux. La raison de ce fait est la même que pour l'hydrate de magnésium (p. 126, t. II); le degré de solubilité est aussi à peu près le même. Seulement la solution ammoniacale se comporte ici autrement; à l'air elle devient vite brune et trouble. Cela tient à une absorption d'oxygène, par laquelle il se forme de l'hydrate manganique, qui est une base beaucoup trop faible pour être soluble dans les sels ammoniacaux.

En chauffant le carbonate ou par précipitation à chaud, on obtient l'anhydride, le protoxyde de manganèse, MnO , sous forme d'une poudre verdâtre.

Parmi les sels manganoux, citons d'abord le *chlorure*, $MnCl_2$. On l'obtient à l'état impur comme résidu de la préparation du chlore au moyen du bioxyde de manganèse ou pyrolusite (p. 198, t. I). C'est un sel blanc rougeâtre, facilement soluble, qui cristallise avec $4H_2O$.

Sulfate manganoux, $MnSO_4$. — Il cristallise d'ordinaire en cristaux durs rougeâtres avec $4H_2O$; il peut aussi cristalliser avec $7H_2O$ sous les mêmes formes que le sulfate ferreux, avec $5H_2O$ sous celles du sulfate de cuivre, etc. Il forme aussi avec les sulfates alcalins des sels doubles clinorhombiques du type $K_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$.

Carbonate manganoux, $MnCO_3$. — On peut l'obtenir sous forme d'un précipité rougeâtre, en précipitant les sels manganoux par les carbonates; il s'oxyde à l'air, mais bien moins vite que l'hydrate. Dans la nature, on rencontre le carbonate manganoux sous la forme du *dialogite*, qui se présente en rhomboédres isomorphes avec ceux du spath calcaire.

Sulfure de manganèse, MnS . — C'est le plus soluble des sulfures de métaux lourds qui prennent naissance en solution aqueuse. L'acide acétique le décompose déjà, aussi ne peut-il pas être précipité des solutions des sels manganoux par l'hydrogène sulfuré, mais seulement par les sulfures alcalins. Si l'on recueille le précipité à froid, on obtient un dépôt gélatineux rose chair (le seul sulfure qui ait cette couleur); en solutions concentrées ou chaudes il arrive que, sous des conditions encore mal connues, le sulfure de manganèse se précipite anhydre sous forme d'une poudre gris verdâtre. A l'air, le sulfure s'oxyde très vite, aussi faut-il le laver avec une solution de sulphydrate d'ammoniaque si l'on veut s'en servir en analyse pour la séparation du manganèse.

Le borate de manganèse s'obtient par précipitation d'un sel manganoux au moyen du borax : il est mis dans le commerce sous forme d'une poudre brune. On l'emploie en grandes quantités pour la préparation des vernis. Cela tient à ses propriétés catalytiques. Il y a certaines huiles végétales, par exemple l'huile de lin, qui s'oxydent à l'air et se transforment en masses résineuses. Cette oxydation n'a lieu que lentement pour les huiles brutes; mais, si on les chauffe après addition d'une petite quantité (moins de 1 pour 100) de borate de manganèse, l'absorption d'oxygène est fortement accélérée par catalyse, et l'on obtient une huile siccatrice ou un vernis. De plus, l'ion manganoux a la propriété d'augmenter extraordinairement l'action de certains catalyseurs organiques qui produisent des oxydations, les « oxydases ».

Les sels manganoux solubles se distinguent des sels ferreux par le fait qu'ils ne s'oxydent pas à l'air en solution acide.

Composés manganiques. — Par oxydation les composés manganoux se transforment en composés du manganèse trivalent ou composés manganiques. Déjà, dans le cas du fer, le passage correspondant produisait une diminution très importante des propriétés basiques, qui s'exprimait par un commencement d'hydrolyse des sels. Dans le cas du manganèse, la différence est encore notablement

plus grande. L'hydrolyse des composés manganiques en solution aqueuse est si grande qu'ils sont généralement instables et se décomposent rapidement avec départ d'hydrate manganique $Mn(OH)_3$.

Aussi connaît-on peu de chose sur les propriétés de l'ion Mn^{+++} . Sa couleur semble être rouge violet, et la couleur brun foncé de certaines solutions de sels manganiques est le résultat de l'hydrolyse, car l'hydrate manganique est brun foncé.

Dans la nature, l'hydrate normal n'existe pas, mais on en connaît différents anhydrides. L'anhydride partiel $MnO(OH)$ s'appelle *acérodèse*, le sesquioxyde de manganèse ou anhydride complet Mn_2O_3 est dimorphe et porte les noms de *braunite* et de *hausmannite* (1).

À l'état solide certains sels manganiques sont connus comme composés bien définis. On obtient le sulfate en chauffant le bioxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il se soit dissous en une liqueur foncée, puis en lavant encore chaude la bouillie de sulfate ainsi produite avec de l'acide azotique destiné à la débarrasser de l'excès d'acide sulfurique. C'est une poudre vert foncé qui se dissout dans l'eau avec une coloration rouge violet, qui passe très vite au brun, en même temps que de l'hydrate manganique se dépose. Le chlorure manganique $MnCl_3$ se produit aussi d'une manière transitoire lorsqu'on dissout l'hydrate manganique dans de l'acide chlorhydrique concentré et froid ; il se comporte, lorsqu'on le dilue dans l'eau, comme le sulfate.

D'autres sels manganiques, qui ne sont pas dissociés en ions d'une manière sensible, subissent faiblement l'hydrolyse, comme cela ressort de la théorie de l'hydrolyse. A cette catégorie appartient en première ligne le fluorure $MnFl_3$, qu'on peut préparer en dissolvant l'hydrate manganique dans l'acide fluorhydrique étendu, et qui s'obtient en cristaux rouge foncé. Ce sel forme avec les fluorures alcalins des sels doubles du type $K_2Fl_2 \cdot MnFl_3 \cdot 2H_2O$.

Enfin, le phosphate $MnPO_4$ semble lui aussi être un sel peu dissocié. Il se dissout dans un excès d'acide phosphorique pour former un liquide rouge violet, stable même à chaud.

Bioxyde de manganèse. — Le manganèse tétravalent forme l'hydrate $Mn(OH)_4$, dont l'anhydride est le corps dont nous avons souvent parlé, le bioxyde de manganèse, MnO_2 . Comme déjà dans le cas du manganèse trivalent les propriétés basiques avaient presque entièrement disparu, il est naturel que le manganèse tétravalent ne

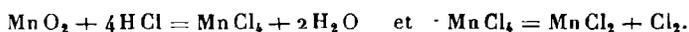
(1) *N. d. T.* — En français, ce nom désigne l'oxyde Mn_3O_4 .

puisse plus former de sels où il joue un rôle basique. Au contraire, les propriétés acides commencent à se faire jour ici, et dans les composés d'ordre supérieur du manganèse on en trouve partout l'empreinte.

Le bioxyde de manganèse existe dans la nature assez abondamment sous le nom de *pyrolusite*; il est de tous les composés naturels du manganèse le plus important. Il se trouve en cristaux gris noirs dont la poussière est noire (et non brune).

L'*hydrate* $Mn(OH)_4$ s'obtient en soumettant les sels manganoux à des actions oxydantes énergiques en liqueur neutre ou alcaline. Comme agent oxydant on peut employer le chlore, le brome, ou un hypochlorite. L'hydrate est coloré en rouge foncé, amorphe, et passe facilement à l'état colloïdal. Par déshydratation modérée on obtient aussi l'anhydride intermédiaire $MnO(OH)_2$, qui a le même aspect.

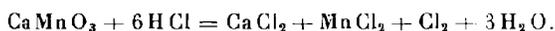
Traité par l'acide chlorhydrique concentré et froid, l'hydrate se dissout en donnant une coloration brun vert foncé; la solution étendue de beaucoup d'eau laisse redéposer l'hydrate. Ceci provient de la formation d'un tétrachlorure $MnCl_4$, qui est hydrolysé par beaucoup d'eau. Si l'on chauffe la solution, elle se décolore et dégage du chlore; il reste du chlorure manganoux. La réaction donnée page 198, t. I pour la préparation du chlore suit donc deux phases: il se forme d'abord du tétrachlorure, puis celui-ci se décompose en chlore et bichlorure. Les équations sont



L'hydrate de bioxyde de manganèse, préparé comme il a été dit, montre d'ordinaire à l'analyse une teneur en oxygène trop faible. Ceci provient de ce que le composé $MnO(OH)_2$ ou H_2MnO_3 peut réagir comme un *acide* et former des sels à la façon de l'acide carbonique ou de l'acide sulfureux. Si le bioxyde de manganèse prend naissance en présence d'une base, tout le manganèse passe dans cette combinaison; en l'absence de base, le manganèse lui-même est précipité partiellement à l'état divalent: il se forme un sel manganoux de cet acide, l'acide *manganoux*, sel dont la formule est $Mn.MnO_3$ ou Mn_2O_3 . Si la précipitation a lieu en présence d'une base étrangère, par exemple de la chaux, il se produit un manganite de calcium et tout le manganèse passe à l'état tétravalent.

On emploie ces réactions pour *régénérer* les lessives de manganèse dans la fabrication du chlore au moyen d'acide chlorhydrique et de bioxyde de manganèse. Les eaux mères sont décomposées avec la quantité de chaux nécessaire pour transformer le chlorure manga-

neux en hydrate manganeux, et l'on ajoute encore un poids de combinaison de chaux. Si l'on insuffle de l'air dans ce mélange, l'oxydation se fait rapidement et facilement, et il se sépare du manganite de calcium, CaMnO_3 , sous forme d'un précipité noir ou boue de Weldon. Celui-ci redonne du chlore avec de l'acide chlorhydrique, mais il faut une fois et demie plus d'acide chlorhydrique, comme cela résulte de l'équation



Maintenant ce procédé est de plus en plus abandonné, car l'électrolyse des chlorures alcalins fournit plus de chlore que l'industrie n'en peut employer.

En dehors de la préparation du chlore, le bioxyde de manganèse sert en poterie, pour produire des couleurs brunes et violettes. Des émaux renfermant de la pyrolusite se colorent en violet; s'il y a en même temps du fer, il se produit une coloration brun foncé, qui a valu à la pyrolusite son nom allemand « Braunstein », car le bioxyde naturel est en général fortement ferrugineux.

La pyrolusite a un autre emploi en verrerie : elle sert à détruire la couleur verdâtre que le verre doit à des composés ferreux (p. 123, t. II). L'action réside probablement dans une transformation des composés ferreux en composés ferriques, dont la couleur jaune est beaucoup plus faible. De plus, la couleur jaune du verre ferrique se compose avec le violet de manganèse en une teinte neutre imperceptible.

Les verres décolorés au manganèse ont la propriété remarquable de se colorer lentement à la lumière en violet rouge. Cette couleur traverse toute la masse du verre, en épargnant les endroits où l'action de la lumière a été faible, comme derrière des lettres posées sur la fenêtre. C'est là une preuve qu'un corps amorphe comme le verre, malgré son apparence solide, peut être le siège de phénomènes chimiques intérieurs à la masse, comme un liquide qui ne se trouve pas en équilibre.

La pyrolusite s'emploie encore à la préparation d'éléments galvaniques, car elle conduit le courant électrique, et employée comme cathode (avec du zinc à l'anode) elle fournit une tension assez élevée. Les phénomènes qui se passent dans les éléments galvaniques seront décrits plus tard à fond dans un cas plus simple; il suffira de dire ici que ces éléments se composent généralement d'un oxydant et d'un réducteur, séparés par un conducteur intermédiaire, qui est généralement une solution saline (et, s'il y a lieu, par un diaphragme poreux). Alors, par une connexion convenable, se produit un courant

électrique, dont l'action oxyde le réducteur aux dépens de l'oxydant; l'énergie chimique mise en liberté fournit le travail nécessaire au courant électrique. Dans l'élément mentionné ci-dessus, pyrolusite-zinc, la pyrolusite est l'oxydant et le zinc le réducteur. Tous deux sont plongés dans une solution de sel ammoniac, et quand la chaîne est fermée le zinc se dissout et le bioxyde de manganèse est réduit à l'état de protoxyde.

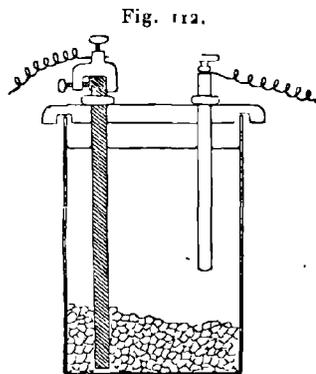
On peut facilement préparer une chaîne semblable en entassant au fond d'un tube un mélange de bioxyde de manganèse et de coke en petits morceaux (pour favoriser la conductibilité), en y plongeant une baguette de charbon dur bon conducteur, en remplissant le tube d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, et suspendant dans le haut une baguette de zinc, de telle façon qu'elle ne touche ni la pyrolusite, ni le charbon (*fig. 112*). Si l'on réunit le charbon et le zinc par un conducteur, celui-ci est le siège d'un courant électrique. Un élément semblable, genre Leclanché, peut servir très longtemps, si on ne lui emprunte qu'un peu de courant de temps en temps, par exemple pour une sonnerie électrique; pour les courants intenses et durables il n'est pas bon, car les réactions chimiques nécessaires ne s'effectuent pas assez rapidement, et l'élément sous fort débit perd vite sa force électromotrice. Il la regagne au repos.

A chaud, le bioxyde de manganèse perd de l'oxygène et se transforme en oxyde salin Mn_3O_4 , correspondant à l'oxyde salin de fer Fe_3O_4 . La réaction est



C'était là le procédé dont on se servait autrefois pour préparer l'oxygène pur, et il a gardé une certaine importance historique.

Le même oxyde salin, bien que de composition pas tout à fait constante, se forme si l'on calcine à l'air n'importe quel autre oxyde ou du carbonate de manganèse : c'est sous cette forme qu'on pèse le manganèse obtenu dans les séparations en analyse. Pourtant, comme on vient de le dire, la composition n'est pas tout à fait constante; en particulier, elle dépend de la température, car la teneur en oxygène diminue un peu quand la température augmente.



Ion manganique et ion permanganique. — On ne connaît pas de composés du manganèse pentavalent. Mais on peut regarder l'acide manganique, H_2MnO_4 , comme un anhydride partiel de l'hydrate de manganèse hexavalent, car



Mais cette conception n'est que formelle, car on ne connaît ni l'hexahydrate lui-même, ni aucun composé répondant immédiatement à cet hexahydrate. Pourtant, on verra que, pour le calcul des phénomènes d'oxydation et de réduction des composés du manganèse, cette conception se légitime.

L'*acide manganique* lui-même n'est pas connu ; il est aussi impossible de le préparer que l'acide hyposulfureux, car son ion ne peut coexister en solution avec l'ion hydrogène, sans se décomposer aussitôt. On ne le connaît que sous la forme de ses sels, qui sont stables en solution basique, mais en solution neutre ou acide se transforment aussitôt dans l'ion de la combinaison supérieure, l'acide permanganique. L'analyse des sels, et plus immédiatement encore leur isomorphisme avec les sulfates, conduit à la formule indiquée H_2MnO_4 .

Les sels de l'acide manganique ou *manganates* se forment très facilement lorsqu'on chauffe un composé quelconque du manganèse avec des bases fortes ou des carbonates. Si l'on fond du carbonate de potassium ou du carbonate de sodium (ou mieux encore un mélange des deux), et qu'on ajoute une trace de manganèse sous quelque forme que ce soit, celle-ci se dissout avec absorption de l'oxygène de l'air, et la masse prend une belle couleur vert foncé. Après refroidissement, si elle contient un peu plus de manganèse, elle semble presque noire, si elle en contient très peu elle paraît bleu verdâtre. La réaction est si sensible qu'elle peut servir à déceler le manganèse. Dans la potasse brute on trouve très souvent des endroits colorés en vert bleu, provenant de traces accidentelles de manganèse que la chaleur a transformées en manganate.

Pour préparer le manganate de potassium on chauffe à l'air un mélange de bioxyde de manganèse et de potasse : il y a absorption d'oxygène et formation d'une masse noire de manganate de potassium ; par dissolution dans l'eau, de petites masses suffisent déjà à colorer la solution en vert foncé au point de la rendre opaque.

L'isomorphisme dans le cas du manganate de potassium se constate en ajoutant à cette solution verte du sulfate de potassium et laissant cristalliser. On obtient des cristaux de sulfate de potassium colorés en vert dans tous les tons, du vert clair jusqu'au vert foncé.

La solution de manganate de potassium brut ne s'altère pas si elle est fortement alcaline. Mais, si l'on ajoute un acide quelconque, elle prend une belle couleur rouge et contient alors un autre composé, dérivé du manganèse *heptavalent*. Le même changement de coloration se produit si l'on abandonne la solution étendue à l'air; c'est alors un effet de l'acide carbonique de l'air. La couleur passe du vert au rouge par un grand nombre de couleurs intermédiaires violettes et bleues, et ce changement de couleur a valu à cette substance le nom de *caméléon minéral*.

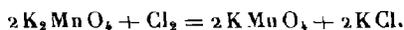
Si l'on ajoute à la liqueur devenue rouge un grand excès de lessive de potasse ordinaire, elle redevient assez vite verte.

De la liqueur rougie cristallise par évaporation un sel en cristaux d'éclat métallique, presque noirs, dont la composition est représentée par la formule KMnO_4 . Il semble alors contenir les mêmes ions que le manganate de potassium, mais en d'autres proportions, car un seul ion potassium est présent pour un ion MnO_4 au lieu de deux dans les manganates. Mais par là on voit la différence essentielle qui les sépare, et qui rappelle celle des ferrocyanures et des ferricyanures. Les ions du manganate de potassium sont 2K^+ et MnO_4^{2-} , ceux du sel rouge, qui s'appelle *permanganate de potassium*, sont K^+ et MnO_4^- . Ainsi, tandis que le premier ion est semblable à celui de l'acide sulfurique divalent, le second a une composition qui le rapproche plutôt de l'ion *perchlorate* monovalent, ClO_4^- . En fait, ces deux sortes d'ions sont isomorphes, et, si l'on fait cristalliser du perchlorate de potassium en présence d'un peu de permanganate de potassium, on obtient des cristaux mixtes dont la couleur va du rouge clair au rouge foncé, comme on peut l'observer avec une facilité et une netteté particulière au microscope.

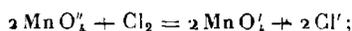
On peut envisager l'acide permanganique, HMnO_4 , comme un anhydride partiel du manganèse heptavalent, car



Conformément à ce qui a été dit page 414, t. I, il faut, par suite, considérer l'acide permanganique comme un degré d'oxydation supérieur du manganèse, provenant de l'acide manganique par oxydation. En fait, le passage se fait le plus commodément en faisant passer un courant de chlore dans la solution du manganate, car alors on a la réaction



L'équation en ions est



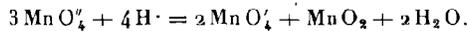
il y a donc passage d'une des charges négatives de MnO_4^- sur le chlore.

Dans la transformation des manganates en permanganates au sein d'une solution acide, une partie de l'ion manganate sert d'agent oxydant, car l'acide manganique est réduit à l'état de bioxyde de manganèse.

On peut par exemple écrire la réaction ainsi



Mais il est plus instructif de n'y faire figurer que les ions intéressés. On a alors



Comme on voit, la transformation utilise l'ion hydrogène, et l'on comprend qu'elle n'ait lieu qu'en solution acide.

La transformation inverse de l'ion permanganate en ion manganate en solution basique s'explique d'abord par l'emploi inverse d'ion hydroxyle, qui naturellement s'effectue mieux au sein de solutions riches en hydroxyle. L'action réductrice nécessaire provient probablement de substances organiques généralement dissoutes dans la lessive de potasse. On n'a pas encore établi suffisamment si l'ion permanganate avec du bioxyde de manganèse peut se transformer en ion manganate par consommation d'hydroxyle, d'après l'équation



L'acide permanganique, à la différence de l'acide manganique, est bien stable en solution acide. On peut obtenir une solution aqueuse d'acide permanganique, en décomposant le sel de baryum par l'acide sulfurique en solution étendue. On obtient de la sorte une solution rouge, qui ressemble tout à fait à celle d'un permanganate quelconque, et conduit l'électricité comme une solution équivalente d'acide chlorhydrique. L'acide permanganique est donc un acide *fort*, dont les solutions aqueuses, même aux dilutions moyennes, sont déjà fortement dissociées.

Parmi les sels de l'acide permanganique, le plus important est le sel de potassium déjà mentionné : il n'est pas très soluble, cristallise bien, et peut par suite facilement se préparer à l'état pur. On le prépare industriellement en grandes quantités, et, depuis ces derniers temps, on se sert beaucoup de l'oxydation électrolytique.

L'acide permanganique pur, HMnO_4 , n'est pas connu, mais on connaît son *anhydride* Mn_2O_7 . On l'obtient, en mélangeant avec pré-

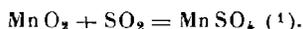
caution du permanganate de potassium pur et sec et de l'acide sulfurique concentré, sous forme d'un liquide brun vert, huileux, qui se sépare en gouttes de la masse réagissante et est très volatil. Il se transforme déjà à la température ordinaire en une vapeur rouge violacée très instable qui, sous l'effet de causes très petites, se décompose avec explosion en oxygène et bioxyde de manganèse; ce dernier voltige alors en flocons bruns rappelant des toiles d'araignées.

Les permanganates sont des agents *oxydants* très puissants et on les emploie comme tels. On en utilise d'assez grandes quantités dans l'industrie chimique, surtout pour l'oxydation de matières organiques. C'est sur la même propriété que repose leur emploi comme désinfectants en médecine, etc.

Le mode d'action de l'ion permanganate dans l'oxydation varie selon que celle-ci a lieu en liqueur acide ou en liqueur basique. Dans le premier cas, il se produit un sel manganeux, dans l'autre du bioxyde de manganèse. Comme ce dernier représente un degré d'oxydation plus élevé que l'ion manganeux, l'action oxydante est mieux utilisée dans le premier cas que dans le second.

L'action oxydante est si énergique que presque tous les corps organiques sont attaqués par les permanganates. Le bioxyde de manganèse hydraté qui se forme se dépose sur ces corps et les colore en brun foncé. Cette décomposition empêche de filtrer les solutions de permanganates sur le papier, ou de les conserver au contact du caoutchouc, du liège, etc.

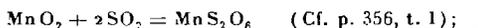
La coloration brune se laisse facilement enlever par l'acide sulfureux; il se forme du sulfate manganeux soluble



La même réaction a lieu en l'absence de l'eau. On s'en sert pour éliminer le gaz sulfureux d'un mélange gazeux.

Les solutions de tous les permanganates se laissent facilement reconnaître par leur belle coloration rouge violacé. En analysant la lumière transmise au moyen du prisme on trouve cinq bandes d'absorption assez nettement délimitées entre le jaune et le vert. Ces bandes ont, pour des solutions équivalentes de tous les permanga-

(1) Il se forme aussi en partie du dithionate manganeux



ce dernier se forme surtout par l'emploi de bioxyde cristallisé et à basse température.

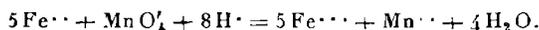
nates, exactement la même position et la même nature; l'acide permanganique libre les présente aussi d'une manière identique. Ceci prouve qu'il s'agit d'une propriété déterminée de l'ion permanganate MnO_4' , qui est indépendante de la question de savoir quel autre ion se trouve dans la solution. Comme ces bandes peuvent se mesurer très exactement, la démonstration de l'identité a pu dans ce cas se faire avec une grande rigueur.

Le permanganate de potassium s'emploie en analyse. Comme ses solutions sont si fortement colorées que des quantités très petites peuvent se reconnaître, on fonde un procédé de dosage des réducteurs sur leur oxydation par le permanganate; la couleur rouge disparaît tant qu'il reste du réducteur. Sitôt que ce dernier est consommé, on peut reconnaître un très léger excès de permanganate à la persistance de la couleur rouge.

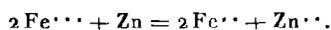
On emploie surtout ce procédé à la détermination du *fer*, car, même à froid, le permanganate en solution acide transforme instantanément l'ion ferreux en ion ferrique. Comme le manganèse, passant de l'état de permanganate à celui d'ion manganoux, passe du septième au second degré d'oxydation, cinq unités d'oxydation sont utilisables. Avec elles, on peut oxyder cinq poids de combinaison d'ion ferreux avec transformation en ion ferrique, car pour chacun il ne faut qu'une unité. Ainsi l'équation, avec les notations ordinaires, et si l'on suppose le liquide acidulé par l'acide sulfurique, s'écrit :



Si l'on néglige les ions accessoires, on a, d'une manière beaucoup plus simple :



La mesure se fait en mettant la solution de permanganate dans une burette munie d'un robinet de verre, et en la faisant couler dans la solution de sel ferreux. Comme la méthode repose sur la transformation par oxydation de l'ion ferreux en ion ferrique, il faut que *tout* le fer qu'on veut doser soit à l'état d'ion ferreux. A cet effet, on traite par précaution la liqueur acide avec du zinc métallique, ce qui transforme en ion ferreux tout l'ion ferrique qui pourrait exister, avec dissolution d'une quantité correspondante de zinc :

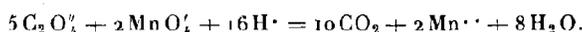


On laisse alors s'écouler la solution de permanganate jusqu'à ce que la dernière goutte colore la liqueur en rose. Il faut maintenir la li-

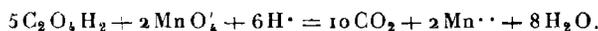
queur assez fortement acide, car la réaction absorbe beaucoup d'ion hydrogène. Pourtant on ne peut pas employer l'acide chlorhydrique, car celui-ci s'oxyde partiellement pour donner du chlore, et l'on est amené à employer trop de permanganate.

Ce n'est qu'en présence du fer que cette oxydation de l'acide chlorhydrique par les permanganates est assez importante pour fausser les résultats de l'analyse. S'il n'y a pas de fer, on peut aller jusqu'à chauffer ensemble des solutions étendues des deux corps sans que l'action soit sensible. Il s'agit donc d'une influence catalytique. La présence d'ion manganoux empêche fortement l'oxydation de l'acide chlorhydrique par les permanganates; si donc, pour d'autres raisons, il faut titrer le fer en solution chlorhydrique par le permanganate, il faut d'abord y ajouter une abondante quantité de sulfate manganoux.

Outre le fer, on titre encore au permanganate surtout l'acide *oxalique* et l'acide *azoteux*. Le premier est transformé en acide carbonique, et l'on a l'équation



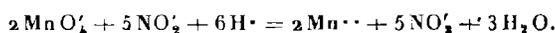
Ici $\text{C}_2\text{O}_4'$ est l'ion de l'acide oxalique. Si l'on veut rapporter l'équation à l'acide oxalique non dissocié, on n'a qu'à réunir aux $5\text{C}_2\text{O}_4'$ les 10H^+ correspondants, et il vient



Cette nouvelle notation traduit naturellement le même fait que l'autre.

On utilise ce procédé, moins pour le dosage de l'acide oxalique (qu'on dose beaucoup mieux par l'eau de baryte) que pour le dosage des oxalates, par exemple l'oxalate de calcium. La sensibilité de la réaction permet de doser au permanganate des quantités d'oxalate de calcium beaucoup plus petites que celles qu'on peut déceler par la pesée, et c'est, par suite, le procédé à employer lorsqu'il s'agit d'une détermination précise de très petites quantités.

Le dosage de l'*acide azoteux* se fait aussi en liqueur acide et conformément à l'équation



Le phénomène n'est pas instantané, et se ralentit naturellement à mesure que la concentration de l'acide azoteux diminue.

Enfin, il faut encore citer l'emploi du permanganate pour le dosage du *manganèse lui-même* sous forme d'ion manganoux. Si les

deux ions sont mis en présence dans une solution faiblement acide, ils s'unissent pour former du bioxyde de manganèse, qui se sépare sous forme d'un précipité brun. Si l'on fait la précipitation à chaud, le précipité se dépose assez vite pour que le liquide surnageant s'éclaircisse et fasse connaître s'il est encore coloré en rose par un excès de permanganate. L'équation de la réaction se déduit du fait que tout le manganèse passe à l'état tétravalent. Chaque mol d'ion manganoux doit pour cela recevoir deux unités d'oxydation, tandis que le manganèse heptavalent de l'ion permanganate peut en fournir trois. Ainsi donc deux mols d'ion permanganate réagissent sur trois mols d'ion manganoux, et nous avons



La réaction consomme de l'hydroxyle; le liquide deviendrait donc acide si l'on partait d'une solution neutre. Mais en liqueur fortement acide la réaction ne se produit pas. De plus, le bioxyde de manganèse ne se forme à l'état de pureté que s'il y a une base avec laquelle il puisse former un manganite (p. 195, t. II). Toutes ces conditions sont remplies si l'on opère la précipitation en présence d'un excès d'oxyde de zinc.

Généralités sur les agents oxydants et réducteurs. — Tous les agents oxydants peuvent être regardés schématiquement (en présence de l'eau) comme des composés hydroxylés, tous les réducteurs comme des composés hydrogénés des éléments qu'ils renferment. Les formules de ces hydrates et hydrures sont choisies de façon qu'ils résultent de l'addition des éléments de l'eau aux corps correspondants.

Pour le manganèse, par exemple, nous avons

Groupe manganoux	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	divalent
» manganique	$\text{Mn}(\text{OH})_3$	trivalent
Bioxyde de manganèse . . .	$\text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_4$	tétravalent
Groupe manganate	$\text{H}_2 \text{MnO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_6$	hexavalent
» permanganate	$\text{H MnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_7$	heptavalent

Comme exemple d'une série réductrice nous choisissons les composés du soufre. Commençons par l'acide sulfurique regardé comme composé hydrogéné de SO_4 . Nous avons alors les formules suivantes :

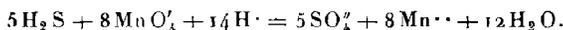
Acide sulfurique	$\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2$
» sulfureux	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4 \cdot \text{H}_4$
Soufre	$\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4 \cdot \text{H}_8$
Hydrogène sulfuré	$\text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4 \cdot \text{H}_{10}$

Ainsi, pour transformer par oxydation par exemple l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique, il faut employer $10 - 2 = 8$ unités d'oxydation. Si cette oxydation doit s'effectuer au moyen du permanganate en liqueur acide, ce qui produit de l'ion manganoux, pour chaque mol de permanganate il y a $7 - 2 = 5$ unités d'oxydation disponibles, et il faut, puisque 8 et 5 n'ont pas de diviseur commun, pour 5 d'hydrogène sulfuré employer 8 de permanganate.

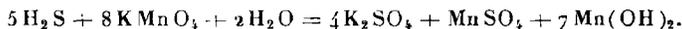
Pour compléter l'équation, il faut encore observer que les cations produits, savoir 8 mols d'ion potassium et 8 mols d'ion manganoux, ont ensemble besoin de 24 équivalents d'anion, sur lesquels les 5 S n'en fournissent que 10 sous forme de SO_4 . Il faut donc encore ajouter 14 équivalents d'un acide quelconque, par exemple 7 d'acide sulfurique. Alors l'équation devient



ou, en négligeant les ions qui demeurent inaltérés,



Un point important est la question du changement d'état acide ou basique de la masse pendant la réaction; car en général pendant les oxydations un tel changement a lieu, et la question se pose de savoir comment en tenir compte. La réponse est déjà pratiquement contenue dans les exemples précités, pourtant il peut être utile d'expliquer en détail le procédé. Il consiste à prendre comme auxiliaires, outre les corps réagissants, les éléments de l'eau, et à voir si, d'après l'équation qu'on a obtenue par la considération des valeurs d'oxydation, il reste dans le second membre un excès d'acide ou un excès d'hydrate. Si nous envisageons à ce point de vue l'oxydation de l'hydrogène sulfuré par le permanganate de potassium, nous obtenons



Il se produit donc, outre les sels neutres, $7\text{Mn}(\text{OH})_2$, c'est-à-dire que 14 équivalents d'hydroxyle demeurent non saturés; il faut, par suite, ajouter autant d'équivalents d'un acide quelconque, pour retrouver le même état d'acidité ou de basicité qu'avant la réaction.

Le calcul peut encore se simplifier un peu de la façon suivante. L'hydrogène sulfuré pratiquement neutre donne de l'acide sulfurique bibasique; comme 5 H_2S sont oxydés, cela fait une augmentation d'acide de 10 équivalents. D'autre part, le permanganate neutre fournit 3 équivalents de base, savoir 1 de potasse et 2 d'hydrate manganoux. Les 8 MnO_4K rendent donc la masse $3 \times 8 = 24$ fois plus

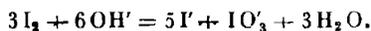
basique. Retranchant de là les 10 équivalents d'acide, il reste un excès basique de 14 équivalents, qui nécessite une masse d'acide correspondante si l'on veut maintenir l'état initial.

Dans les phénomènes d'oxydation et de réduction il se produit donc le plus souvent un changement simultané dans la neutralité ou dans l'état d'acidité ou de basicité. Si le phénomène absorbe de l'ion hydrogène, il se produira en vertu de la loi d'action de masse d'autant plus facilement qu'il y aura plus d'ion hydrogène ou que la solution sera plus acide. Ceci subsiste si, au lieu de consommer de l'ion hydrogène, la réaction produit de l'ion hydroxyle. Car, puisque ce dernier s'unit à l'ion hydrogène pour former de l'eau neutre, les deux phénomènes sont équivalents en présence de l'eau. Si, au contraire, c'est de l'ion hydrogène qui se forme, c'est la présence de l'ion hydroxyle qui favorisera le phénomène, tandis que la présence d'ion hydrogène l'entravera ou pourra l'empêcher pratiquement. Dans les deux cas, il se produit en réalité des équilibres chimiques; mais ceux-ci bien souvent reposent à tel point sur un seul des deux membres de l'équation de réaction, qu'il devient impossible de déceler les corps contenus dans le second membre.

Un exemple a été fourni (p. 199, t. II) par la transformation de l'ion manganate en ion permanganate, et réciproquement. Comme la transformation directe consomme de l'ion hydrogène, conformément à l'équation



elle est facilitée par la présence d'ion hydrogène et la solution contient du permanganate; si l'on fait rétrograder l'ion hydrogène par la présence de masses considérables d'ion hydroxyle, l'ion manganate est stable. Un autre exemple est fourni par la manière dont se comporte l'iode en présence ou en l'absence d'ion hydroxyle. L'iode libre réagit sur l'ion hydroxyle avec formation d'ion iodate et d'ion iode, d'après l'équation



Ici il disparaît beaucoup d'ion hydroxyle et la réaction sera facilitée par la présence de ce dernier; en réalité elle se fait en solution basique, par exemple dans la soude. Si, au contraire, on ajoute de l'ion hydrogène, le phénomène se renverse et de l'iode est de nouveau mis en liberté :



Composés complexes du manganèse. — Le manganèse peut former avec le cyanogène des combinaisons tout à fait semblables à celles

que nous avons appris à connaître en détail pour le fer. Il existe ici encore deux séries de composés qui dérivent d'un ion manganocyanure, $\text{Mn}(\text{CN})_6^{\cdot\cdot\cdot}$, et d'un ion manganicyanure, $\text{Mn}_2(\text{CN})_6^{\cdot\cdot}$, et on les obtient de la même manière que les composés correspondants du fer. Mais ils sont les uns et les autres moins stables; en particulier, les composés de la série manganicyanhydrique rappellent par leur facile décomposition les sels du manganèse trivalent.

Le manganocyanure de potassium, $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, est isomorphe du ferrocyanure et cristallise en cristaux bleus foncés, qui donnent cependant une solution presque incolore. Le manganicyanure de potassium, $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$, est rouge et isomorphe du ferricyanure. Sa solution aqueuse se décompose lorsqu'on la fait bouillir; le manganèse se sépare à l'état d'hydrate manganique.



CHAPITRE XXIX.

CHROME.

Généralités. — Le chrome se rattache par beaucoup de ses propriétés aux métaux du groupe du fer, surtout au fer et au manganèse. D'autre part, il est voisin des éléments molybdène, tungstène et uranium, qui doivent être rangés dans le dernier groupe des métaux, si bien qu'on peut également le rattacher à ce groupe. Il est donc arbitraire dans une certaine mesure de le ranger dans un groupe ou dans l'autre. Si on le rattache ici au groupe du fer, c'est pour des motifs didactiques.

Le chrome se rapproche du manganèse par la variété de ses séries de composés; mais, tandis que pour le manganèse les acides correspondant aux degrés d'oxydation supérieurs étaient dans une certaine mesure instables, ils forment dans le cas du chrome les combinaisons les plus importantes et les mieux connues.

Le chrome forme les séries de composés suivantes :

Sels de l'ion chromeux divalent Cr^{2+} ;

Sels de l'ion chromique trivalent Cr^{3+} , et combinaisons complexes qui en dérivent;

Anhydride chromique, CrO_3 , et acides qui en dérivent;

Peroxyde de chrome, de composition encore douteuse.

Le poids de combinaison du chrome est $\text{Cr} = 52,1$.

Le **chrome métallique** n'a été longtemps connu que sous forme d'un produit impur, carburé, car on ne pouvait effectuer la fusion du chrome pur à cause de sa température de fusion très élevée. Par réduction de l'oxyde de chrome au moyen de l'aluminium, d'après un procédé général indiqué par H. Goldschmidt, on prépare maintenant en grandes quantités un chrome métallique très pur; il s'emploie dans l'industrie du fer comme addition à l'acier (acier chromé).

Cette préparation se fait en mélangeant de l'oxyde de chrome et de la poudre d'aluminium, tous deux soigneusement desséchés, et en amorçant la réaction sur un point de la masse. Il faut pour cela une température très élevée; on l'obtient en mélangeant de la poudre d'aluminium et du bioxyde de baryum, de façon à former une boulette où l'on introduit un bout de ruban de magnésium. Si l'on allume le ruban de magnésium, ce qu'on peut faire avec une allumette, alors commence la combustion de l'aluminium avec l'oxygène du bioxyde de baryum; la masse se trouve portée au rouge blanc et amorce la réaction dans les parties voisines du mélange chromique. A mesure que celui-ci se décompose, on en introduit de nouveau, et la température s'élève bientôt assez pour que le chrome entre en fusion.

Le procédé offre l'avantage de ne pas nécessiter un four spécial, mais de pouvoir se réaliser avec un creuset ordinaire, de préférence un creuset de magnésie; les parois extérieures du creuset ne s'échauffent que lentement. A cause de la très haute température de fusion du chrome, le métal fondu ne s'obtient que si l'on emploie de grandes quantités, mais alors il s'obtient avec facilité.

Un procédé semblable sert à obtenir d'autres métaux, et aussi à produire des températures très élevées. Dans le dernier cas, on emploie des oxydes à bon marché, généralement de l'oxyde de fer; on peut, au moyen de semblables mélanges, faire sur place avec facilité et sûreté des fusions, soudures, etc., de sorte que le procédé a une grande importance industrielle.

Le chrome est un métal blanc, brillant, très dur, dont le point de fusion est voisin de 3000°. Sa densité est 6,8. Il ne subit pas d'altération à l'air; même à chaud, il ne se revêt qu'à la longue d'une mince couche d'oxyde, qui présente les couleurs des lames minces. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus le dissolvent avec dégagement d'hydrogène; l'acide azotique ne l'attaque pas, mais le rend « passif ».

Le chrome arrive à cet état passif, c'est-à-dire inattaquable aux acides, par simple exposition à l'air; le métal n'est plus alors attaqué par les acides étendus à la température ordinaire. Le même effet s'obtient en traitant le métal par des oxydants énergiques. Si on laisse assez longtemps le métal passif au contact de l'acide, ou si l'on chauffe celui-ci, la dissolution a lieu brusquement avec dégagement d'hydrogène. Si l'on se sert du métal comme anode dans l'acide étendu (p. 228, t. I), il se transforme, sous l'action de courants faibles, en son composé le moins oxydé, en sel chromeux; si l'on augmente le

courant, il commence tout à coup à se dissoudre sous la forme de son composé le plus oxydé, l'acide chromique. Le métal passif redevient aussi actif, c'est-à-dire soluble dans les acides, si on le touche au sein de l'acide avec un morceau de zinc ou d'un métal analogue.

Il n'y a pas encore d'explication satisfaisante et complète de ces curieux phénomènes.

Composés chromeux. — L'*ion chromeux* Cr^{2+} est coloré en bleu et a une tendance très marquée à se transformer en ion chromique trivalent. C'est un réducteur très énergique, qui peut même décomposer l'eau avec dégagement d'hydrogène. Aussi les sels chromeux sont-ils difficiles à obtenir purs, et ne peuvent-ils se conserver longtemps en solution aqueuse sans se transformer en sels chromiques. On les obtient le plus aisément en dissolvant le chrome métallique dans les acides étendus; on peut aussi les préparer par réduction des sels chromiques au moyen du zinc. De leurs solutions les bases précipitent l'hydrate chromeux, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, sous forme d'un précipité jaune qui, à l'état humide, se transforme en *protoxyde de chrome* avec dégagement d'hydrogène et s'oxyde presque instantanément à l'air.

Des solutions de sels chromeux un excès d'acétate de sodium précipite l'*acétate chromeux*, difficilement soluble, sous la forme d'un sel rouge foncé, cristallin, qu'on peut laver et sécher à l'abri de l'air; c'est pour ainsi dire le seul composé chromeux qui soit stable dans une certaine mesure. La solution aqueuse obtenue par dissolution à l'aide de l'acide chlorhydrique est employée pour absorber l'oxygène libre.

En chauffant le chlorure chromique (*voir* ci-dessous) dans un courant d'hydrogène, on obtient un chlorure chromeux blanc, CrCl_2 , qui se dissout dans l'eau avec une couleur bleue.

Composés chromiques. — L'*ion chromique* est violet et se rattache par ses propriétés surtout à l'ion aluminium et à l'ion ferrique, dont il est isomorphe. De plus, il a une tendance très développée à former des composés complexes de toute sorte, qui sont colorés tantôt en violet, tantôt en vert.

L'*hydrate chromique* est précipité par l'ammoniaque de la solution des sels chromiques sous forme d'un dépôt gris bleu, en même temps qu'une petite quantité du sel se transforme en composés ammoniacaux complexes. L'hydrate précipité par les hydrates alcalins se dissout dans un excès de réactif, pour former une liqueur d'un beau vert, qui contient le *chromite* alcalin correspondant, c'est-à-dire un sel de l'anion $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{O}'$. Mais la solution est très instable; rapidement à chaud, lentement à la température ordinaire, il se sépare un hydrate

vert plus pauvre en eau, qui est moins soluble que l'hydrate récemment précipité. Des phénomènes de ce genre ont déjà été expliqués à propos du glucinium et de l'aluminium.

Par déshydratation partielle, l'hydrate chromique donne différents anhydrides partiels, dont l'un, de composition $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$, est employé en peinture à cause de sa belle couleur verte. Par calcination on obtient le *sesquioxyde de chrome* Cr_2O_3 , qu'on peut aussi obtenir à l'état cristallin par décomposition de combinaisons volatiles du chrome. Il possède alors les formes du corindon (p. 148, t. II) et forme des rhomboèdres vert noir brillant.

Le sesquioxyde de chrome se combine avec les oxydes des métaux divalents pour former des corps du type des *spinelles*, en cristaux réguliers isomorphes du spinelle magnésien. Parmi ces composés, le plus important de beaucoup est la *chromite* ou fer chromé, combinaison de sesquioxyde de chrome et d'oxydure de fer, FeCr_2O_4 , qui cristallise en octaèdres noirs et est le plus abondant des composés du chrome. Le fer chromé sert de point de départ pour la préparation des autres composés du chrome.

Parmi les sels de la série chromique, il faut d'abord citer le chlorure qu'on obtient à l'état anhydre en chauffant dans un courant de chlore du sesquioxyde de chrome mélangé à du charbon. Il se sublime sous forme d'une substance d'une belle couleur rouge violacé (fleur de pêcher), formée de petites écailles brillantes qui semblent insolubles dans l'eau. La dissolution se fait très vite, avec dégagement notable de chaleur, si l'on ajoute à l'eau un peu de chlorure chromeux. D'autres réducteurs énergiques agissent de même. Une théorie satisfaisante de cette accélération n'a pas été faite encore.

Les solutions aqueuses fournissent un sel vert à $6\text{H}_2\text{O}$, qui ne peut pas être directement retransformé en chlorure anhydre, car, si on le chauffe, il perd de l'acide chlorhydrique comme tous les chlorures de bases faibles. La solution verte ne doit pas être envisagée comme du chlorure de chrome normal (partiellement hydrolysé) avec les ions Cr^{+++} et 3Cl^- , car, par addition de nitrate d'argent, on ne précipite que les deux tiers du chlore. Le dernier tiers n'existe donc pas à l'état d'ion; de plus, la solution contient de l'acide libre. On a donc affaire au chlorure d'un cation complexe monovalent, sans doute $\text{CrCl}(\text{OH})$. Abandonnée longtemps à elle-même, la solution passe du vert au violet, en même temps que presque tout le chlore devient précipitable par le nitrate d'argent; ceci répond à la formation du chlorure normal, qui est liée à l'apparition de la couleur violette propre à l'ion chromique. Par concentration et échauffement de la

liqueur, l'ion vert redevient prédominant. Aucune de ces réactions n'est complète, et à chaque température comme à chaque concentration répond un équilibre déterminé entre les deux formes. On obtient une solution qui ne contient presque que du sel normal en dissolvant de l'hydrate chromique fraîchement précipité dans l'acide chlorhydrique.

On peut préparer les deux chlorures à l'état solide, le chlorure normal en faisant cristalliser à froid la solution saturée de gaz chlorhydrique, l'autre en la faisant cristalliser à chaud. Les deux sels contiennent $6\text{H}_2\text{O}$; le sel normal est gris bleu, l'autre vert.

Sulfate chromique, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. — Il présente des variétés analogues, dont on a fait l'étude d'une manière encore plus approfondie. Les solutions aqueuses donnent le sel à $9\text{H}_2\text{O}$, dont les solutions présentent la couleur violette de l'ion chromique normal. Si l'on chauffe le sel solide jusqu'à ce qu'il ait perdu à peu près $3\text{H}_2\text{O}$, il devient vert, et la solution montre immédiatement après sa préparation une conductibilité très petite, elle ne contient donc presque pas d'ions. La conductibilité augmente très vite, mais le chlorure de baryum ne donne aucun précipité, ce qui indique l'absence de l'ion sulfurique. Il se forme plutôt différents acides complexes chromosulfuriques et leurs sels chromiques.

Si l'on chauffe un mélange en proportions variables de sulfate chromique et d'acide sulfurique, on obtient des corps dont les solutions aqueuses ne donnent pas de réaction avec l'ion baryum; elles ne contiennent donc pas de SO_4 . Elles ne montrent pas davantage les réactions de l'ion chromique. Elles contiennent des acides complexes chromosulfuriques. La teneur en ion hydrogène correspond à l'ion hydrogène de l'acide sulfurique ajouté. On peut de la sorte unir jusqu'à $3\text{H}_2\text{SO}_4$ avec $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Les solutions ne sont pas stables, elles se décomposent bientôt en leurs constituants, et laissent reconnaître la présence des ions Cr^{+++} et SO_4 .

Le sulfate chromique forme avec les sulfates de potassium et d'ammonium un alun régulier, l'*alun de chrome*, qui cristallise en très gros octaèdres rouge violet foncé. Si l'on suspend un semblable cristal d'alun de chrome dans une solution saturée d'alun d'aluminium et si on laisse cristalliser, on obtient autour de l'octaèdre foncé une enveloppe régulière d'alun incolore. L'existence de semblables cristaux à couches régulières est aussi un signe d'isomorphisme entre les corps qui peuvent les former.

L'alun de chrome se prépare d'ordinaire par réduction du bichro-

mate de potassium (*voir* ci-dessous); il sert en teinture et dans bien d'autres applications. Avec la gélatine, le sesquioxyde de chrome séparé par hydrolyse forme une combinaison qui n'est plus soluble dans l'eau chaude : il agit comme « tannant » sur la gélatine. On se sert souvent de cette propriété.

Les **composés sulfurés** du chrome ne peuvent se préparer par voie humide. L'hydrogène sulfuré est sans action sur les sels de chrome, et le sulfhydrate d'ammoniaque précipite de l'hydrate de chrome, tandis que l'hydrogène sulfuré se dégage. Ceci signifie que la dissociation hydrolytique du sulfure de chrome est si importante qu'il ne peut rester stable, mais se décompose en donnant les corps qui en résultent par l'action de l'eau.

Au rouge on obtient par union directe des éléments le *sulfure de chrome* anhydre sous forme de cristaux d'un gris métallique, très stables.

Acides chromiques. — Si l'on chauffe n'importe quel composé du chrome avec des bases fortes ou les carbonates de ces bases, ils prennent de l'oxygène à l'air et forment des sels de l'ion chromate qui a la composition CrO_4^{2-} et est divalent. L'analogie de cette formule avec celle de l'ion sulfate n'est pas purement extérieure; les deux anions sont isomorphes, c'est-à-dire que leurs sels de même cation ont même forme et cristallisent ensemble en proportion variable.

L'*ion chromate* est d'un jaune pur et intense et, par suite, toutes les solutions des chromates ont cette couleur. Les rapports de solubilité des chromates sont presque identiques à ceux des sulfates. Ainsi les métaux alcalins forment des sels solubles, parmi les alcalino-terreux le baryum forme un sel exceptionnellement insoluble, et les autres des sels de plus en plus solubles. Parmi les chromates des métaux lourds, le chromate de plomb est le plus insoluble, comme cela se passe aussi avec les sulfates.

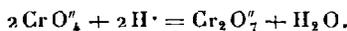
Chromate de potassium, K_2CrO_4 . — C'est un sel qui cristallise en prismes rhombiques anhydres, qu'on obtient industriellement en fondant le fer chromé naturel avec de la potasse en présence de l'air. Des solutions aqueuses, on fait d'ordinaire cristalliser de préférence le bichromate de potassium (*voir* ci-dessous), qui cristallise mieux. Avec le bichromate on peut préparer le chromate normal par addition de la quantité convenable d'hydrate ou de carbonate de potassium.

Le chromate de potassium est un sel jaune de soufre à la température ordinaire, qui se colore en rouge vif à chaud, et reprend sa cou-

leur jaune par le refroidissement. Il s'agit là d'un déplacement avec la température du domaine d'absorption de la lumière blanche par le sel, et ce domaine varie du violet (qui donne la couleur complémentaire jaune, voir p. 15, t. I) au vert, donc vers les grandes longueurs d'onde, quand la température s'élève.

La solution aqueuse de chromate de potassium montre une réaction basique. Cela ne provient pas de ce que l'acide chromique est un acide faible au sens propre, mais de la grande tendance des chromates à se transformer en sels de l'acide bichromique condensé, ce qui produit des effets semblables à ceux de l'hydrolyse. En effet, si l'on ajoute à la solution d'un chromate un acide quelconque, même très faible, la couleur passe du jaune au jaune rouge, et la solution laisse déposer un autre sel de potassium dont la composition est exprimée par la formule $K_2Cr_2O_7$. C'est donc le sel de potassium de l'acide $H_2Cr_2O_7$, acide condensé, c'est-à-dire provenant de l'union de deux poids de combinaison d'acide chromique avec élimination d'un poids de combinaison d'eau. Nous avons déjà, à propos de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, appris à connaître des composés de ce genre, que nous avons désignés sous le nom d'acides « pyro ». L'acide chromique correspondant ne s'appelle pourtant pas *pyrochromique*, mais *bichromique*.

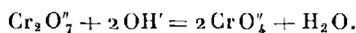
La transformation de l'ion chromate en ion bichromate a lieu conformément à l'équation



Il faut donc de l'ion hydrogène, aussi l'obtient-on en acidulant les chromates, qui contiennent l'ion $CrO_4^{=}$. Dans les solutions des chromates normaux, c'est l'ion hydrogène de l'eau qui entre en jeu; il reste donc de l'ion hydroxyle en excès et la liqueur a une réaction basique. L'hydrolyse qui prend ici naissance se distingue de l'hydrolyse ordinaire (p. 293, t. I), parce ce qu'il ne se produit pas un composé neutre, mais un ion condensé.

Pour ce motif, une solution d'acide chromique, H_2CrO_4 , ne peut pas non plus subsister, car l'ion hydrogène nécessaire à la transformation est présent. Si l'on traite une solution concentrée de bichromate de potassium par un excès d'acide sulfurique, il se sépare de l'*anhydride chromique* CrO_3 , anhydride de l'acide chromique et de l'acide bichromique, corps qui cristallise en longues aiguilles rouges, facilement soluble dans l'eau, et exerçant des actions oxydantes énergiques. La solution aqueuse d'anhydride chromique n'a pas la couleur jaune clair de l'ion chromate, mais la couleur rouge orangé

de l'ion bichromate ; sa manière de se comporter par rapport à l'abaissement du point de congélation et à la conductibilité électrique ne permet de conclure qu'une chose, c'est qu'elle contient des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ et 2H^+ . Si l'on mélange du bichromate de potassium et de la potasse, la solution devient jaune clair et contient du chromate de potassium. La réaction est celle-ci :



Elle est l'inverse de la réaction ci-dessus, et a lieu sous l'effet de l'ion hydroxyle. Ainsi, l'ion bichromate peut tout aussi peu subsister en quantités notables en présence d'ion hydroxyle que l'ion chromate en présence d'ion hydrogène.

L'anhydride chromique est maintenant mis à bon marché dans le commerce, car il sert souvent dans les couples voltaïques et dans l'industrie chimique comme oxydant ; d'ailleurs sa solubilité permet de préparer des solutions plus concentrées qu'avec le bichromate dont on se servait autrefois. Par simple élévation de température il perd déjà une partie de son oxygène en se transformant en sesquioxyle de chrome. Le passage se fait plus facilement en présence d'acides, particulièrement d'acide sulfurique, car il se forme le sel chromique correspondant. Ceci est vrai également de l'emploi de l'anhydride chromique comme oxydant. L'acide chlorhydrique ne dégage pas de l'oxygène, mais s'oxyde lui-même et dégage du chlore.

Le **bichromate de potassium** est un sel de couleur rouge, de réaction presque neutre, dont les solutions ne doivent donc pas être envisagées comme renfermant un chromate acide. Il fond facilement en un liquide foncé qui se prend en cristaux pulvérulents. Il est moyennement soluble dans l'eau (1 : 10 à la température ordinaire) ; il cristallise anhydre.

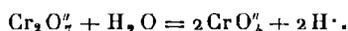
Si l'on emploie comme oxydant un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, il se forme précisément de l'alun de chrome :



Les sels de sodium correspondants, *chromate* et *bichromate de sodium*, remplacent actuellement les sels de potassium dans les applications, car on les obtient à meilleur compte en fondant le fer chromé avec du carbonate de sodium (et de la chaux, pour faciliter la réaction). Le chromate normal cristallise avec $10\text{H}_2\text{O}$ dans les formes et avec les rapports de solubilité du sel de Glauber (p. 64, t. II), le bichromate avec $2\text{H}_2\text{O}$.

Parmi les autres chromates, il faut encore citer le *chromate de baryum* qui s'obtient sous forme d'un précipité jaune clair, lorsque les ions Ba^{++} et CrO_4^{--} se rencontrent dans une solution. Le sel est très stable, ne se décompose pas même au rouge, et s'emploie à cause de cela comme couleur jaune dans la peinture sur porcelaine.

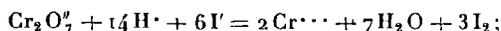
Le *bichromate de baryum* n'a pas été isolé, mais les faits connus permettent de dire qu'il est soluble dans l'eau. Si l'on met en présence dans une solution les ions Ba^{++} et $Cr_2O_7^{--}$, il ne se forme pas le sel correspondant, mais un précipité de chromate de baryum, en même temps que la liqueur devient acide. La précipitation n'est pas complète, car, si l'on a employé par exemple des quantités équivalentes de chlorure de baryum et de bichromate de potassium, il reste environ un tiers du baryum dans la liqueur, et celle-ci a la couleur rouge jaune de l'ion bichromate. La cause en est que dans la solution du bichromate se trouve aussi de l'ion chromate, formé en petite quantité par la transformation de l'ion bichromate sous l'influence de l'eau :



C'est l'inverse de la réaction indiquée page 214, t. II; car, comme il s'agit d'un équilibre chimique, aucune des réactions possibles ne peut être complète, mais tous les corps participant à l'équilibre doivent finalement coexister. L'ion chromate est enlevé à la solution par précipitation sous forme de chromate de baryum, il s'en forme du nouveau, qui est à son tour précipité, et ainsi de suite. Si tout l'ion bichromate ne se transforme pas en ion chromate, cela vient de ce qu'il se forme en même temps de l'ion hydrogène, comme le fait voir l'équation ci-dessus. Sa masse augmente pendant la réaction; mais par là la stabilité de l'ion chromate est diminuée, celle de l'ion bichromate augmentée, et, finalement, un équilibre se produit. La solution contient à la fois de l'ion bichromate et de l'ion baryum sans qu'ils se précipitent l'un l'autre : c'est une preuve que le bichromate de baryum est un composé facilement soluble. La cause de la transformation de l'ion bichromate en ion chromate est donc dans le cas présent l'insolubilité du chromate de baryum. Comme ces considérations sont évidemment générales, tout cation qui donne un chromate insoluble précipitera aussi ce chromate de la solution des bichromates. C'est le cas, par exemple, pour le plomb.

On peut se servir de l'action oxydante de l'acide chromique pour le doser quantitativement, en l'employant à libérer l'iode de l'acide iodhydrique ou, en d'autres termes, à transformer l'ion iode en iode.

La réaction est



il faut ajouter aux deux membres encore 6 équivalents d'un anion quelconque pour compléter l'équation. On voit que la réaction consomme une grande quantité d'ion hydrogène, et, par suite, ne peut se faire qu'en présence de beaucoup d'acide. Un poids de combinaison de chrome libre trois poids de combinaison d'iode; par dosage à l'hyposulfite (p. 71, t. II) on peut facilement et rigoureusement titrer ce dernier.

Chromates sensibilisés. — Tandis que par eux-mêmes les chromates ne sont pas notablement sensibles à la lumière, ils le deviennent à un haut degré si on les met au contact de corps réducteurs, par exemple de substances organiques, comme le papier, la gomme, la gélatine, etc. Chose remarquable, la sensibilité est beaucoup plus petite pour les mélanges humides que pour ceux qui sont secs. Sur cette propriété reposent un grand nombre de méthodes photographiques et phototypiques, dont quelques-unes peuvent être mentionnées.

Un mélange de gélatine et d'un chromate soluble acquiert à la lumière la propriété que la gélatine devient insoluble. Cela tient à ce que l'acide chromique est réduit à l'état de sesquioxyde de chromé, qui forme avec la gélatine une combinaison insoluble. Si l'on imprègne ce mélange d'une matière colorante quelconque, qu'on en recouvre du papier et qu'on l'expose à la lumière sous un cliché transparent, le revêtement devient insoluble aux endroits où la lumière a agi, tandis qu'il reste soluble là où se trouvaient des endroits opaques dans le cliché. Si, après avoir fait agir la lumière, on traite ce papier spécial à l'eau chaude, le revêtement se dissout aux endroits où il a été protégé contre l'action de la lumière, tandis que la couleur reste aux endroits éclairés. Donc, pour obtenir une image exacte, il faut employer un « négatif », c'est-à-dire un cliché où les endroits obscurs sont transparents et les endroits clairs opaques. De tels clichés s'obtiennent par les procédés photographiques ordinaires au moyen de sels d'argent (*voir plus loin*).

Un autre procédé repose sur ce fait qu'un mélange de gélatine et de chromate acquiert aux endroits illuminés la propriété de prendre les couleurs grasses d'impression, tandis que les endroits non éclairés (après traitement de la plaque par l'eau) ne se colorent pas. Si donc on recouvre au rouleau une image de ce genre avec une couleur

d'impression, et qu'on la recouvre d'un papier blanc, on obtient un tirage où les endroits illuminés sont de nouveau sombres, les endroits non illuminés paraissent clairs.

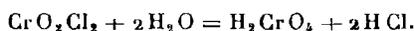
Si l'on recouvre une plaque métallique du mélange gélatinochromique, et si, après illumination, on élimine la partie restée soluble par l'eau chaude, la partie du métal mise à nu peut être attaquée par un acide. C'est de cette façon qu'on prépare les plaques d'impression.

Ces exemples n'épuisent pas la variété des cas possibles, mais nous devons renoncer à entrer dans plus de détails.

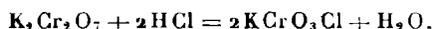
Chlorure de chromyle et acide chlorochromique. — La ressemblance de l'acide chromique avec l'acide sulfurique se montre encore par le fait qu'il peut former les deux chlorures résultant du remplacement de l'hydroxyle de l'acide par du chlore.

Le *chlorure de chromyle*, CrO_2Cl_2 , est un liquide rouge analogue au brome, bouillant à 118° et présentant déjà à la température ordinaire une tension de vapeur notable. On l'obtient en distillant avec de l'acide sulfurique un mélange de bichromate de potassium et de chlorure de sodium. Comme c'est un corps très sensible à l'eau, il faut éliminer l'eau produite par la réaction en se servant d'acide sulfurique fumant ou contenant de l'anhydride.

Au contact de l'eau le chlorure de chromyle subit la décomposition ordinaire des chlorures acides en acide et acide chlorhydrique :



La réaction inverse a lieu aussi dans une certaine mesure, car, en solution concentrée, l'acide chromique et l'acide sulfurique s'unissent partiellement en donnant le premier chlorure de l'acide chromique, correspondant à l'acide chlorosulfurique. Ce composé n'est pas connu à l'état pur, mais on connaît des sels de l'*ion chlorochromate*. C'est donc l'inverse de ce qui se passe pour l'acide sulfurique, où l'on connaît bien l'acide libre, mais non ses sels. On obtient le chlorochromate de potassium, KCrO_3Cl , en faisant cristalliser le bichromate de potassium au sein de l'acide chlorhydrique fort



C'est un sel jaune rouge, anhydre; par recristallisation dans l'eau pure, il se décompose de nouveau en acide chlorhydrique et bichromate de potassium. A chaud, il dégage du chlore.

On se sert de la formation du chlorure de chromyle pour recon-

naître l'ion chlore à côté de l'ion brome et de l'ion iode. Si l'on distille les sels correspondants avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique fumant, l'ion chlore se transforme en chlorure de chromyle, tandis que le brome et l'iode distillent à l'état libre. La partie distillée est traitée par de l'ammoniaque, et le chlorure de chromyle donne une solution jaune de chromate d'ammonium, tandis que le brome et l'iode se dissolvent sans coloration.

On connaît aussi un *fluorure de chromyle*, CrO_2Fl_2 , liquide rouge, très volatil; on l'obtient comme le chlorure par distillation d'un chromate avec de la fluorine et de l'acide sulfurique fumant. L'eau le décompose très rapidement.

Acide perchromique. — On distingue sous ce nom un degré d'oxydation supérieur du chrome, qui se forme si l'on mélange une solution acide d'acide bichromique avec de l'eau oxygénée. La solution se colore aussitôt en bleu; mais la couleur n'est pas stable, car, au bout de peu de temps, il se dégage de l'oxygène et un sel chromique reste en solution. On peut rendre le phénomène plus durable si l'on agite la liqueur bleue avec de l'éther; la couleur bleue passe alors dans l'éther et s'y maintient beaucoup plus longtemps.

La composition de cette combinaison bleue a été déterminée, mais les rapports qui interviennent dans cette réaction n'ont pas encore été suffisamment éclaircis pour trouver place ici.

Comme la couleur bleue est visible, même avec de très petites quantités d'eau oxygénée, une solution acidulée d'un chromate sert de réactif pour l'eau oxygénée.



CHAPITRE XXX.

COBALT ET NICKEL.

Au fer se rattachent deux métaux, le cobalt et le nickel, qui lui ressemblent en ce qui regarde les composés ferreux; les composés correspondant aux composés ferriques sont instables ou inconnus. Ces métaux partagent de plus avec le fer la propriété d'être fortement magnétiques, et ils accompagnent aussi le fer dans les météorites. Tous deux ne sont pas précisément rares dans la nature, mais sont pourtant beaucoup moins répandus que le fer. Ils se trouvent principalement comme constituants de sulfures et d'arséniures complexes, d'où on les retire d'abord par grillage, c'est-à-dire en les débarrassant du soufre et de l'arsenic par chauffage et oxydation à l'air, de façon à les transformer en oxydes, puis, par voie humide, par précipitation fractionnée de ces oxydes des solutions salines qui les contiennent.

Les deux éléments sont des métaux d'un blanc gris ou jaune, dont le point de fusion est très élevé, tout en restant inférieur à celui du fer pur. Ce sont des métaux durs et tenaces, susceptibles d'un beau poli, presque inaltérables à l'air, et d'une importance industrielle assez grande.

Les deux éléments forment des ions élémentaires divalents; de plus ils ont tous deux une forte tendance à former des ions complexes de toute sorte. Le cobalt surtout possède une richesse extraordinaire de combinaisons variées, principalement avec l'azote sous ses différentes formes, cyanogène, ammoniacque et composés oxygénés.

Les poids de combinaison de ces éléments ont été déterminés par l'analyse de leurs composés halogénés, et ont été trouvés égaux à

$$\text{Co} = 59,0, \quad \text{Ni} = 58,7.$$

Le **cobalt métallique** s'obtient facilement en poudre si l'on chauffe l'oxyde dans un courant d'hydrogène. On l'obtient le plus aisément

en lingots par réduction au moyen de l'aluminium suivant le procédé Goldschmidt. C'est un métal tenace, facile à polir et d'un bel éclat. À l'état métallique, il n'a pas encore reçu d'emploi industriel.

Il se dissout très lentement dans les acides avec dégagement d'hydrogène, facilement dans l'acide azotique. Les solutions obtenues sont rouges, indépendamment de la nature de l'acide; il faut en conclure que la couleur rouge appartient à l'*ion cobalt*. L'ion cobalt contenu dans les sels de cobalt est divalent, et se comporte en général comme l'ion ferreux.

Les alcalis produisent dans les sels de cobalt un précipité bleu violet d'*hydrate de cobalt* $\text{Co}(\text{OH})_2$, qui, chauffé à l'abri de l'oxygène, se transforme en protoxyde de cobalt vert, CoO , son anhydride. À l'air et au rouge il y a absorption d'oxygène et formation d'un oxyde salin Co_3O_4 correspondant à la magnétite, qui au rouge blanc se retransforme en protoxyde.

L'hydrate de cobalt ne se dissout pas dans un excès d'alcali (sauf par traces aux hautes concentrations), mais il se dissout facilement dans les sels ammoniacaux. La réaction est d'abord semblable à celle de l'hydrate de magnésium; mais, si l'on ajoute un grand excès d'ammoniacque, la couleur rouge passe au jaune brun, indice de formation d'un nouveau composé complexe. Si l'on étend la liqueur avec beaucoup d'eau, de l'hydrate de cobalt bleu se sépare en flocons. La solution ammoniacale, comme celle du manganèse, absorbe l'oxygène de l'air; il se forme alors des sels complexes dont il sera parlé plus bas.

Parmi les sels de cobalt, le plus connu est l'*azotate de cobalt* $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, sel soluble, cristallisant avec $6\text{H}_2\text{O}$, qui sert dans l'analyse.

Le *chlorure de cobalt* $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est aussi soluble. Il forme une grande quantité d'hydrates inférieurs dont les plus pauvres en eau sont colorés en bleu. Les solutions aqueuses concentrées, rouges à froid, sont aussi bleues à chaud. Ceci se produit mieux encore si la solution contient beaucoup d'ion chlore, sous forme de chlorure de sodium ou d'acide chlorhydrique. La cause en est que dans ces conditions il se forme des anions complexes de coloration bleue, probablement par combinaison du chlorure de cobalt avec l'ion chlore.

On a jadis considéré ce phénomène comme une grande curiosité et employé le chlorure de cobalt comme « encre sympathique ». En effet, si l'on écrit sur du papier avec une solution de ce sel, les lettres rouge pâle sont à peine reconnaissables à l'état ordinaire. Mais, sitôt qu'on chauffe le papier, et qu'on transforme par suite le sel en sa forme plus pauvre en eau, la coloration bleue apparaît très nettement.

Un tissu trempé dans une solution concentrée du sel prend différentes teintes à l'air selon son degré d'humidité : à l'air sec il est bleu, à l'air humide rouge pâle ; dans l'intervalle, il présente des couleurs violettes. On utilise un tissu de ce genre comme hygroscope grossier, pour conclure de la couleur à l'état d'humidité de l'air et à la probabilité de la pluie.

Ces propriétés n'appartiennent pas exclusivement au chlorure de cobalt ; les autres sels de cobalt les ont aussi plus ou moins. En particulier, tous les sels de cobalt anhydres sont bleus.

Le *sulfate de cobalt*, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, cristallise d'ordinaire dans les formes du vitriol vert ; selon la température on obtient, comme pour les autres vitriols, des sels de formes différentes, dont certains ont des teneurs en eau différentes. Avec le sulfate de potassium ou d'ammonium, on obtient des sels doubles clinorhombiques du type maintes fois signalé à $6\text{H}_2\text{O}$.

Silicates de cobalt. — Si l'on fond du verre avec des composés du cobalt, on obtient une pâte vitreuse d'un bleu foncé, qui doit sa couleur au silicate de cobalt. Celui-ci communique, même lorsqu'il est en quantité relativement petite, une coloration bleu foncé au verre, de même qu'à la perle de borax ou de sel de phosphore ; la lumière transmise par ce verre se montre composée de bleu voisin du violet et de rouge, les couleurs intermédiaires dues aux rayons orangés, jaunes et verts étant très complètement absorbées. Cette propriété explique qu'on se serve du verre de cobalt pour reconnaître la flamme du potassium à côté de celle du sodium.

Dans l'industrie, on s'en sert pour préparer des verres bleus et des couleurs bleues pour porcelaine et autres objets. Le verre bleu de cobalt finement pulvérisé est employé sous le nom de *smalt* ou de *cobalt* dans la peinture. Il se distingue par une très grande résistance aux agents chimiques. Comme couleur pour porcelaine, on se sert généralement de plus ou moins d'oxyde salin de cobalt, qui est transformé en silicate de cobalt par les silicates de l'émail. Cette couleur a, sur la plupart des autres, l'avantage de supporter le grand feu du four à porcelaine, et de pouvoir par suite se mettre sous l'émail, tandis que les couleurs moins stables ne peuvent être mises qu'après confection de la pièce sur l'émail et cuites au petit feu, ce qui les rend bien moins durables.

Sulfure de cobalt, CoS . — C'est un précipité noir qu'on obtient lorsqu'on verse du sulfhydrate d'ammoniaque dans les sels de cobalt ; le précipité se forme aussi dans une solution de sel de cobalt conte-

nant un excès d'acétate de sodium, lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Si la solution est fortement acide, c'est-à-dire contient de l'ion hydrogène à un degré de concentration notable, il ne se forme pas de précipité.

Mais, tandis que d'autres sulfures qui ont des rapports de solubilité semblables se dissolvent facilement dans les solutions étendues d'acides forts (*cf.* zinc), le précipité de sulfure de cobalt une fois obtenu se montre insoluble dans les acides. L'explication de ce phénomène surprenant est probablement celle-ci : le précipité aussitôt après sa formation subit un changement d'état qui le rend moins soluble. On peut aisément mettre ce fait à profit pour l'analyse, car il permet de séparer le cobalt (et le nickel, qui se comporte de même) des autres sulfures qui ne présentent pas cette propriété.

Autres composés du cobalt. — Si l'on calcine un sel de cobalt quelconque avec un excès d'alumine, il se produit une masse non fondue d'une belle coloration bleue, qui est aussi employée comme couleur. On se sert de cette réaction pour reconnaître l'alumine au chalumeau. Avec l'oxyde de zinc il se produit une masse d'un vert vif.

On obtient un oxyde supérieur de cobalt, Co_2O_3 , correspondant au sesquioxyde de fer, en calcinant faiblement le nitrate; l'hydrate correspondant se prépare par oxydation énergique, par exemple au moyen d'hypochlorite de sodium, de l'hydrate cobalteux. Mais cet hydrate ne forme pas de sels stables, bien qu'on obtienne entre autres des solutions de sels cobaltiques, si l'on expose des sels cobalteux à l'action oxydante du courant électrique avec anode en platine. Ces sels se distinguent par une belle coloration vert foncé, mais sont très sujets à la décomposition hydrolytique.

Sels complexes du cobalt. — Le cobalt donne d'abord deux séries de composés cyanogénés, qui correspondent aux composés cyanogénés du fer. Il y a donc un ion tétravalent cobaltocyanure $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ et un ion trivalent cobaltocyanure $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, avec leurs dérivés. Des deux, le second est de beaucoup le plus important.

À froid, les sels cobalteux donnent avec le cyanure de potassium une coloration rouge : on peut de cette solution, avec des précautions spéciales, extraire un sel violet qui ressemble au ferrocyanure de potassium.

À chaud, la solution se décolore; il y a décomposition de l'eau, dégagement d'hydrogène et formation du composé cobaltique; par évaporation, on obtient le *cobaltocyanure de potassium* $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, incolore, très stable, d'où l'on peut également tirer l'acide *cobalti-*

cyanhydrique $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, sous forme d'aiguilles très stables, incolores, acides, facilement solubles.

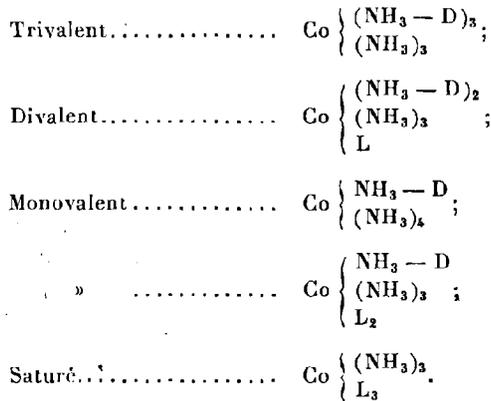
Un autre sel complexe, dont la formule offre quelque analogie avec celle qui vient d'être écrite, s'obtient en additionnant la solution d'un sel de cobalt d'*azotite de sodium* et d'acide acétique. La couleur rouge de la solution disparaît et fait place à une couleur jaune; après quelque temps, tout le cobalt se trouve à l'état de sel jaune cristallin, qui se dépose sous forme d'une poudre dense. Le sel est très difficilement soluble dans ses eaux mères, de sorte qu'on peut ainsi reconnaître et séparer des quantités même très petites de cobalt. La réaction est surtout importante parce que le nickel ne la donne pas, tandis que, dans presque toutes ses autres réactions, il se comporte comme le cobalt.

L'analyse du sel lui assigne la formule $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$; c'est le sel de cobalt de l'*ion cobaltinitrite* trivalent $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$. Mais cet ion se distingue de l'ion de composition analogue cobalticyanure par sa stabilité beaucoup moins grande, car il n'est pas connu comme acide, mais seulement comme sel neutre.

Composés cobalto-ammoniques. — Si l'on verse dans un sel de cobalt un excès d'ammoniaque, et qu'on soumette la solution à des actions oxydantes, par exemple à l'oxygène de l'air, il se forme des composés extrêmement variés, dont la composition brute est celle d'un sel cobaltique additionné de 3 à 6 poids de combinaison d'ammoniaque. Les chlorures par exemple ont la formule $\text{CoCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$, où n peut être égal à 3, 4, 5 ou 6. Pourtant ces sels ne se comportent pas du tout comme des sels cobaltiques, car ils sont en général très stables et ne donnent pas les réactions ordinaires du cobalt, mais bien des réactions spéciales, qui sont différentes dans les différentes séries; ce sont donc les sels de cations nouveaux qui sont composés de cobalt et des éléments de l'ammoniaque. On pourrait donc d'abord les envisager comme des composés de nouveaux cations trivalents dont la composition serait $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{3+}$. Mais cela ne se peut pas, car les anions contenus dans ces sels ne montrent pas toujours eux non plus les réactions qui leur sont propres, de sorte qu'il faut conclure que les éléments des anions sont eux aussi contenus en partie dans le cation complexe.

On peut avoir une idée de cette variété par la règle suivante. On regarde le cobalt dans ces combinaisons comme 9-valent, et l'ammoniaque comme divalent. Alors on peut toujours écrire les composés de façon que les anions non dissociables semblent unis au cobalt

directement, tandis que les anions dissociables semblent unis au cobalt indirectement au moyen de l'ammoniaque. Il faut ajouter la règle empirique que jamais plus de trois équivalents d'anion ne sont unis (directement ou indirectement) à un équivalent de cobalt. On a donc les possibilités suivantes :



Dans ces formules on a, pour mieux permettre de les distinguer, désigné les anions dissociables par D, les anions non dissociables ou liés par L.

Ces cas se multiplient encore beaucoup, si l'on songe que non seulement on peut avoir en présence les anions les plus variés, mais encore on peut remplacer l'ammoniaque par d'autres corps, en particulier l'eau et de nombreuses combinaisons organiques.

Les anions immédiatement liés au cobalt ne sont d'ailleurs pas liés absolument, mais subissent aussi de leur côté suivant leur nature une plus ou moins grande dissociation, qui est sans doute moindre que celle des autres anions, mais n'est pas pour cela toujours négligeable.

La description de ces nombreux composés ne sera pas entreprise ici, car il subsiste encore bien des doutes sur leur nature. On peut simplement dire d'une manière générale que les cations complexes de ces sels sont presque tous plus ou moins colorés; l'ancienne nomenclature de ces sels était effectivement fondée sur leur couleur : les sels *tutéocobaltoammoniques* sont les composés du premier type; les sels *purpuro* appartiennent au second type; les sels *praséo*, *flavéo* et *crocéo* au troisième. Les cations complexes forment en général avec l'hydroxyle des bases fortes, solubles dans l'eau et présentant à un haut degré les réactions de l'ion hydroxyle. Leurs sels sont très souvent presque insolubles dans l'eau.

Nickel. — A la différence du cobalt, qui est sans application à l'état métallique, le *nickel métallique* est une matière très employée. Autrefois on ne l'employait qu'en alliage; ainsi le *maillechort* est un alliage de nickel, de zinc et de cuivre. Mais, depuis quelques dizaines d'années, on a surmonté les difficultés inhérentes à la fusion du nickel (surtout depuis qu'on a trouvé moyen de mieux rassembler le métal fondu en y ajoutant un peu de magnésium ou d'aluminium) et maintenant on s'en sert beaucoup lorsqu'il faut un métal tenace et dur, inaltérable à l'air et difficilement fusible. C'est ainsi qu'il s'emploie de plus en plus, notamment pour les instruments de laboratoire et les ustensiles de ménage.

De grandes quantités de nickel sont aussi employées à recouvrir d'autres métaux par précipitation électrolytique. Ceux-ci se recouvrent d'une couche solide, d'un blanc d'argent, qui résiste bien à l'air humide, de sorte que le « nickelage » de nombreux objets de fer ou de laiton est devenu une industrie importante.

La précipitation électrolytique d'un métal repose sur ce fait, qu'à la cathode les cations passent de l'état d'ions à l'état neutre. S'il s'agit de l'ion nickel, il se transforme en nickel métallique, qui se dépose en tous les points où le courant positif quitte le bain. Différentes circonstances, par exemple l'intensité du courant, la nature de la solution, etc., ont ici une grande influence sur l'adhérence et l'éclat du dépôt ou sur son caractère pulvérulent, et l'industrie de la *galvanoplastie*, comme on la nomme, repose sur la connaissance et l'emploi des conditions qui assurent un bon dépôt. Scientifiquement, il n'existe encore que peu de données relatives à ce problème industriellement très important, de sorte qu'on ne peut pas indiquer de règles générales.

Pour que le bain de nickelage, qui abandonne constamment du métal sur les objets à recouvrir, ne s'appauvrisse pas, on compose l'anode du bain de nickel métallique. Alors l'anion ne se décharge pas, mais il passe autant de nickel neutre ou métallique à l'état d'ion, qu'il s'en sépare à la cathode, et tout le phénomène consiste en une transformation du métal en ion à l'anode, ion que le courant transporte à la cathode, où il repasse de l'état d'ion à l'état métallique. Théoriquement, le courant n'aurait ici pour ainsi dire aucun travail à fournir; en fait, à cause des variations de concentration et d'autres circonstances, il faut une plus ou moins grande quantité de travail de la part du courant, ce qui s'exprime par ce qu'on nomme la *polarisation* ou la *tension* du bain.

Parmi les alliages du nickel, le plus remarquable est celui qu'il

forme avec le fer, et qu'on appelle *acier au nickel*. C'est un alliage blanc, peu altérable à l'air, qui prend un beau poli et qui a la propriété que sa dilatation par la chaleur est presque nulle. Grâce à cette propriété, l'acier au nickel sert à la construction des instruments de précision, où il est important d'obtenir l'indépendance des dimensions par rapport aux variations de température.

Le nickel forme un ion élémentaire divalent, l'*ion nickelleux* Ni^{++} , qui a une belle couleur verte; cette couleur existe dans toutes les solutions de sels de nickel qui contiennent cet ion. Le nickel est aussi susceptible de former un degré d'oxydation supérieur; mais celui-ci est très instable et ne se comporte pas comme un oxyde salifiable. Le nickel peut former des ions complexes, mais ils ne sont ni si variés ni si stables que ceux du cobalt. C'est la différence essentielle de ces deux éléments par ailleurs si voisins.

Les sels de nickel s'obtiennent en dissolvant le nickel métallique dans l'acide azotique; la décomposition des solutions acides aqueuses avec dégagement d'hydrogène n'a lieu avec le nickel que très faiblement et lentement. Si l'on prend de l'eau régale, on obtient le chlorure; en évaporant l'azotate avec de l'acide sulfurique, on le transforme en sulfate.

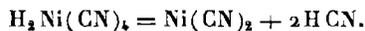
Les bases solubles précipitent des solutions vertes des sels de nickel un *hydrate nickelleux* vert pâle, $Ni(OH)_2$, qui perd de l'eau à chaud et se transforme en oxyde de nickel gris NiO . L'hydrate nickelleux n'est pas soluble dans les alcalis, mais par contre il est soluble dans l'ammoniaque. Comme la liqueur se colore alors en bleu d'azur, on peut juger qu'il se forme un ion nouveau. L'étude du sel solide a fait voir qu'il peut s'agir de deux ions différents, qui contiennent, pour 1 de nickel, l'un 4, l'autre 6 NH_3 ; les ions ont donc les formules $Ni(NH_3)_4^{++}$ et $Ni(NH_3)_6^{++}$; ils sont tous deux bleus.

Les *ions complexes ammoniacaux du nickel* se distinguent de ceux du cobalt non seulement parce qu'ils dérivent du nickel divalent, mais aussi par leur bien moindre stabilité. Tandis que la plupart des composés cobaltoammoniques peuvent être traités, parfois même bouillis, avec des bases sans perte sensible d'ammoniaque, les sels des ions nickelammoniques à l'état solide perdent déjà lentement leur ammoniaque à l'air (rapidement à chaud). La tension de dissociation de l'ammoniaque dans ces composés est donc déjà notable à la température ordinaire, tandis qu'elle est infiniment petite pour les composés du cobalt.

Les sels de nickel ressemblent aux sels de cobalt et leur sont généralement isomorphes. Le plus important est le *sulfate de nickel*,

qui se présente d'ordinaire en cristaux quadratiques à $6\text{H}_2\text{O}$, forme rare chez les autres vitriols; mais il peut aussi cristalliser dans les formes du sulfate de magnésium et du sulfate ferreux. Avec les sulfates de potassium et d'ammonium il forme des sels doubles du type signalé bien souvent. Le sulfate de nickel et le sulfate double ammoniacal s'emploient en grandes quantités pour les bains du nickelage.

Avec le cyanure de potassium les sels de nickel donnent d'abord un précipité verdâtre de cyanure de nickel, qui se dissout dans un excès de cyanure de potassium pour former une liqueur jaune. Ce changement de couleur indique visiblement la formation d'un ion nouveau; par évaporation, la solution laisse déposer les cristaux d'un sel jaune de composition $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Comme on le voit, l'ion *nickelocyanure* $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, qui entre dans la structure de ce sel, n'est pas analogue à l'ion complexe du fer, du manganèse et du cobalt, car il n'est que divalent. Il s'en distingue aussi par sa moindre stabilité; si l'on verse des acides dans la solution, on n'obtient pas l'acide nickelocyanhydrique libre, mais il se forme un précipité verdâtre de cyanure de nickel avec dégagement d'acide prussique. L'acide se décompose donc instantanément suivant le schéma :



On peut fonder sur ce fait une séparation du nickel et du cobalt.

Nickel-carbonyle. — Si l'on maintient au contact de l'oxyde de carbone à 30° environ avec du nickel métallique finement divisé, les deux corps s'unissent pour former un liquide incolore, bouillant déjà à 43° , d'odeur désagréable et d'action toxique. La composition et la densité de vapeur de ce composé correspondent à la formule $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Le liquide ne se dissout pas sensiblement dans l'eau, mais, par contre, il se mélange facilement avec des liquides carburés, comme la benzine et la térébenthine. A l'air, il s'oxyde pour former des corps plus complexes.

A température un peu élevée le nickel-carbonyle se redécompose en ses éléments; à chaque température il y a un rapport entre l'oxyde de carbone et le nickel-carbonyle gazeux, pour lequel a lieu l'équilibre avec le nickel métallique, et qui se déplace en faveur de l'oxyde de carbone lorsque la température croît.

Cette circonstance permet de séparer de ses minerais le nickel à l'état pur, après l'avoir réduit en métal spongieux à basse tempéra-

ture : on le soumet à un courant d'oxyde de carbone, on chauffe le mélange gazeux, et l'oxyde de carbone mis en liberté peut de nouveau servir à volatiliser de nouvelles quantités de nickel. Cependant le procédé n'est pas devenu industriel, car dans ces conditions l'oxyde de carbone subit une décomposition secondaire en acide carbonique et carbone, $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, qui s'oppose à la continuation du cycle.

Le déplacement de l'équilibre avec l'élévation de la température fait qu'on peut distiller du nickel d'une température basse à une température élevée. On enferme de l'oxyde de carbone dans un tube de verre qui contient à une extrémité un peu d'éponge de nickel. On chauffe le bout où ne se trouve pas le nickel à 100° ou un peu plus haut. Bientôt l'extrémité chaude se recouvre d'un beau miroir de nickel métallique.



CHAPITRE XXXI.

ZINC ET CADMIUM.

Zinc. — Le zinc se distingue des métaux du groupe du fer, auxquels il ressemble sous bien des rapports, parce qu'il ne peut former qu'une série de composés, renfermant un ion divalent. Cette propriété en fait un moyen terme entre le nickel, qui a presque entièrement perdu la faculté de former différentes séries, et le magnésium où il n'y en a plus trace.

Le zinc est assez répandu dans la nature, d'une part sous forme de composés oxygénés (carbonate et silicate), d'autre part sous forme de sulfure de zinc ou *blende*. Le zinc s'extrait des deux sortes de minerais. C'est un métal blanc, assez mou, fondant déjà à 420° et bouillant à 950°. Il s'oxyde très vite à l'air et à l'eau. Mais, comme l'hydrate ou le carbonate de zinc produits recouvrent le métal sous-jacent d'une couche adhérente, l'oxydation se continue lentement et les objets en zinc résistent assez bien aux effets de l'air et de l'eau.

Le zinc qui a été fondu est à gros grains cristallins et cassant. Mais si on le chauffe au-dessus de 100°, il devient mou et se laisse marteler ou laminer; une fois qu'il a été travaillé de la sorte, il garde sa ténacité à la température ordinaire. Mais, si on le chauffe à 300° environ, il redevient extrêmement cassant et se laisse piler au mortier; par refroidissement, il garde une structure assez cassante.

Le zinc s'emploie non seulement à l'état pur, mais sous forme de nombreux alliages. Son principal alliage est celui de cuivre; on le nomme *laiton* et nous en parlerons à propos du cuivre. Avec le cuivre et le nickel, le zinc forme le maillechort (p. 226, t. II).

Le zinc sert encore à recouvrir le fer pour le protéger contre la rouille. Le fer s'appelle alors *fer galvanisé*. Les objets en fer qui sont exposés à l'air d'une manière permanente, comme les grillages, les ustensiles agricoles, etc., sont rendus durables de cette façon. Le

zinc s'oxyde bien au contact du fer encore plus vite que s'il est seul. Mais l'oxydation reste à la surface.

Le zinc fond à 420°. C'est une température assez basse pour que le zinc se prête bien au moulage par coulée. A 950° le zinc se transforme en une vapeur qui brûle à l'air avec une flamme bleue éclatante en fournissant de l'oxyde de zinc. La densité de cette vapeur donne le poids molaire 65,4; comme ce nombre est aussi le poids de combinaison, la formule de la vapeur de zinc est Zn. Elle ne contient donc qu'un poids de combinaison, alors que la plupart des éléments pris à l'état de gaz ou de vapeurs ont la formule doublée. Cependant les autres métaux, dans la mesure où ils sont connus à l'état de vapeurs, présentent la même particularité que le zinc.

La préparation industrielle du zinc repose sur sa volatilité. On chauffe les minerais oxygénés directement, le sulfure de zinc après l'avoir transformé par grillage à l'air en oxyde, avec du charbon dans des cornues. Le métal réduit de son oxyde par le charbon se volatilise et est recueilli à l'abri de l'air par un dispositif convenable, pendant que les impuretés restent dans la cornue.

Ce procédé fournit une partie du métal sous une forme souvent employée dans les laboratoires, savoir la poudre de zinc. Aussi longtemps que la température des récipients est inférieure au point de fusion du zinc, le zinc se sépare sous forme d'une poudre grise fine. (Le phénomène est exactement le même que celui de la formation du soufre en fleur). Ce zinc pulvérulent est pour bien des usages chimiques plus utile que le zinc fondu; mais il faut tenir compte dans son emploi de ce qu'il contient d'ordinaire une quantité notable d'oxyde de zinc par suite d'un commencement d'oxydation.

Récemment, on a fait de grands efforts pour préparer le zinc en transformant ses minerais en sels de zinc qu'on décompose ensuite par le courant. Il ne semble pas qu'on ait surmonté encore les difficultés qu'il y a à obtenir par cette voie un métal adhérent et sans oxyde.

Ion zinc. — Le zinc métallique se dissout facilement dans les acides avec dégagement d'hydrogène (p. 218, t. I), en se transformant dans le sel de zinc correspondant. Le métal forme alors de l'*ion zinc* Zn⁺⁺.

L'ion zinc est divalent, et se rapproche à bien des égards de l'ion magnésium. Comme celui-ci il est incolore, et il forme avec les différents anions des sels dont les rapports de solubilité et les formes cristallines rappellent ceux du magnésium. L'ion zinc est toxique pour les organismes supérieurs; pourtant on l'a trouvé comme élé-

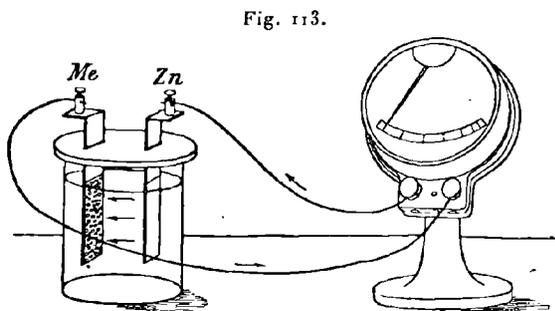
ment constitutif de certaines plantes qui vivent sur un sol riche en zinc.

La chaleur de formation de l'ion zinc à partir du métal est 147^{kJ}. C'est aussi la chaleur de dissolution du zinc dans les acides (p. 239, t. I).

Cette dissolution présente certaines particularités remarquables. Le zinc pur semble presque insoluble dans les acides étendus; mais sitôt qu'on ajoute à l'acide une petite quantité d'un sel de cuivre, de plomb, d'argent ou d'un autre métal qui soit déplacé de ses solutions par le zinc, il se produit un dégagement rapide d'hydrogène. La cause du phénomène devient visible si l'on touche un morceau de zinc pur, qui se trouve dans un acide, avec un morceau d'un autre métal: il se dégage aussitôt de l'hydrogène en abondance, mais seulement à la surface de l'autre métal, tandis que le zinc se dissout tranquillement. Si l'on emploie différents métaux comme cathodes pour l'électrolyse de l'eau acidulée, on constate que le dégagement d'hydrogène sur une surface en zinc nécessite une tension bien supérieure à celle qu'il faut pour tout autre métal.

On peut donc se représenter le phénomène comme si l'ion hydrogène cédait sa charge au zinc métallique, qui passe alors à l'état d'ion en même temps que l'hydrogène prend l'état gazeux. Mais ce passage à l'état gazeux est plus difficile sur une surface de zinc que sur une surface de tout autre métal (pour une raison encore inconnue, mais le fait est démontré par la nécessité d'une tension plus élevée): la décomposition est donc faible, tant qu'il n'y a que des surfaces de zinc où le gaz puisse se dégager. Mais, si le zinc est relié électriquement avec un autre métal à la surface duquel l'hydrogène puisse se

dégager facilement, alors la formation de l'ion zinc et le dégagement d'hydrogène se font en des endroits différents, en même temps qu'un courant électrique traverse le métal et l'acide. La figure 113 rend les



choses intuitives. Le zinc métallique désigné par Zn se dissout à l'état d'ion: la quantité d'électricité positive nécessaire pour cela est empruntée à l'ion hydrogène présent dans le bain; elle se rend au zinc par la connexion métallique dans le sens indiqué par la flèche.

La production simultanée d'un courant électrique est donc la condition sous laquelle la dissolution du zinc et le dégagement d'hydrogène ont lieu en des endroits différents.

Ce dispositif explique en même temps la production de courants électriques dans l'ancienne chaîne voltaïque zinc-cuivre-acide étendu; nous y reviendrons avec plus de détails.

Hydrate de zinc, $Zn(OH)_2$. — Il se précipite sous l'action des bases dissoutes dans les solutions contenant l'ion zinc; c'est un précipité blanc floconneux. Il est soluble aussi bien dans un excès d'alcali que dans un excès d'ammoniaque, mais pour des raisons différentes dans les deux cas. La solubilité dans les alcalis tient à la faculté qu'il possède de laisser se séparer de l'ion hydrogène de son hydroxyle, et par suite d'agir comme acide. Ces solutions renferment un zincate alcalin, par exemple K_2ZnO_2 et l'ion nouveau ZnO_2^- ou $HZnO_2^-$. Cette solubilité a donc la même cause que celle de l'alumine (p. 148, t. II). La solubilité de l'hydrate de zinc dans l'ammoniaque repose sur d'autres motifs. On pourrait songer à la modification dans la solubilité, produite par l'ion ammonium, comme cela a lieu dans le cas analogue de la magnésie (p. 126, t. II). Mais cela semble impossible, car l'hydrate de zinc doit être une base beaucoup plus faible, comme cela ressort déjà de sa solubilité dans les alcalis (p. 148, t. II). Il y a bien plutôt lieu d'admettre ici la formation de nouveaux ions zinco-ammoniques $Zn(NH_3)_n^+$, où n peut probablement prendre plusieurs valeurs. La manière dont se comporte l'hydrate de zinc est donc comparable à celle de l'hydrate de nickel, dans le cas duquel la formation de nouveaux ions était visible par les changements de couleur.

Cette hypothèse reçoit un appui du fait que les sels de zinc, surtout les composés halogénés, s'unissent avidement à l'ammoniaque même à sec, et ne sont pas décomposés par lui.

A chaud, l'hydrate de zinc perd de l'eau et se transforme en *oxyde de zinc* blanc ZnO . On obtient le même corps en chauffant le zinc métallique à l'air, et on le prépare en grand de la sorte pour l'employer en peinture sous le nom de *blanc de zinc*.

Le blanc de zinc a sur le blanc de céruse, qui sert aux mêmes usages, l'avantage d'être moins toxique et de rester blanc à l'air contenant de l'hydrogène sulfuré, tandis que la céruse noircit. Pourtant le blanc de céruse couvre bien mieux, car il a un indice de réfraction bien supérieur à celui du blanc de zinc, et, pour ce motif, il lui est encore souvent préféré.

L'emploi de substances incolores comme couleurs blanches repose

sur ce fait que les particules dont la substance se compose font subir à la lumière une réfraction multiple et finalement la réflexion totale. Cette réflexion totale rend la couche opaque, c'est-à-dire fait que la couleur « couvre ». Des différents rayons traversant un corps transparent, il y en a d'autant plus à subir la réflexion totale que l'indice de réfraction est plus grand, car il y a une diminution proportionnelle du domaine angulaire où la transmission des rayons reste possible. Il suffit par suite d'employer des couches plus minces pour renvoyer toute la lumière incidente.

L'oxyde de zinc est blanc à froid, mais il vire au jaune à chaud, puis reprend sa couleur blanche en refroidissant. Ce changement de couleur ne peut être regardé comme l'indice du passage de l'oxyde de zinc à un autre état, peut-être à un état allotropique, car il n'a pas lieu brusquement, comme cela devrait être dans des cas de ce genre, mais graduellement. Il provient de ce que le domaine où l'oxyde de zinc absorbe la lumière se déplace sous l'influence de la chaleur de l'ultraviolet, où il se trouve à la température ordinaire, vers la partie violette visible du spectre. C'est un phénomène très général que le domaine d'absorption des rayons se déplace dans ce sens lorsque la température s'élève. Les corps blancs deviennent jaunes à chaud, les jaunes rouges (p. 214, t. II) et les rouges bruns; les corps bleus et verts au contraire ne subissent d'ordinaire aucun changement de coloration à chaud. Inversement, les matières jaunes et rouges (à l'exception des matières colorantes organiques) deviennent moins colorées et même incolores quand on les refroidit, par exemple dans l'air liquide.

Chlorure de zinc, $ZnCl_2$. — C'est un sel blanc, facilement soluble, bouillant déjà à 730° , qu'on obtient aisément par action de l'acide chlorhydrique sur le zinc ou l'oxyde de zinc par voie sèche ou par voie humide. La solution aqueuse perd de l'acide chlorhydrique à l'évaporation; par distillation dans un courant de gaz chlorhydrique on peut de nouveau débarrasser le produit de l'oxygène, de même par électrolyse du chlorure fondu, où le zinc spongieux qui se sépare agit comme purificateur. Il fond très facilement en un liquide clair, très réfringent.

Le chlorure de zinc sert comme protecteur du bois contre l'action des micro-organismes et des champignons, par exemple pour les traverses de chemin de fer. On l'emploie aussi comme auxiliaire dans la soudure à l'étain. Il agit ici par sa faculté de dissoudre les oxydes métalliques (p. 523, t. I).

Une solution concentrée de chlorure de zinc peut dissoudre de grandes quantités d'oxyde de zinc; la solution donne des cristaux d'un oxychlorure, $Zn \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix}$. Si la solution est très concentrée, elle se prend en une masse solide d'oxychlorure. On se sert de ce phénomène pour préparer un mastic, en malaxant quelques instants avant l'emploi une solution sirupeuse de chlorure de zinc avec un excès d'oxyde de zinc.

Si l'on dilue avec de l'eau la solution qui contient l'oxychlorure, celui-ci est décomposé et il se précipite, surtout dans les solutions très étendues de l'hydrate de zinc. Comme le chlorure de zinc du commerce contient presque toujours de l'oxychlorure, c'est-à-dire a perdu de l'acide chlorhydrique à l'évaporation, on constate le même phénomène, car le sel se dissout en laissant un trouble ou la solution diluée laisse déposer un précipité blanc.

La formation d'un précipité basique est encore facilitée par la décomposition hydrolytique du chlorure de zinc dans la solution, décomposition assez sensible vu les faibles propriétés basiques de l'hydrate, et reconnaissable à la réaction acide de toutes les solutions de sels de zinc.

Le sulfate de zinc ou vitriol de zinc, $ZnSO_4$, cristallise d'ordinaire avec $7H_2O$ dans les formes rhombiques du sulfate de magnésium, mais il peut, suivant les conditions de température, présenter d'autres teneurs en eau ou d'autres formes cristallines. C'est un sel incolore, très soluble dans l'eau, qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc métallique ou l'oxyde de zinc; il s'emploie dans l'industrie et en médecine. Avec les sulfates de potassium et d'ammonium, il forme des sels doubles à $6H_2O$.

Le carbonate de zinc, $ZnCO_3$, existe dans la nature; c'est la *calamine noble*, minéral de zinc très apprécié. Il cristallise en rhomboèdres isomorphes de ceux du carbonate de calcium. En précipitant les solutions aqueuses de sels de zinc par les carbonates alcalins, on obtient en général des carbonates basiques, différents selon la température et la teneur en eau, comme pour le carbonate de magnésium; par calcination, ils se transforment en oxyde de zinc. On utilise la précipitation du carbonate et la pesée de l'oxyde pour la détermination du zinc dans l'analyse.

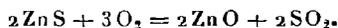
Le silicate de zinc existe aussi dans la nature et s'appelle *calamine commune* ou *calamine terreuse*. On s'en sert aussi pour obtenir du zinc.

Sulfure de zinc, ZnS. — Ce sel s'obtient à l'état de précipité blanc hydraté lorsqu'on précipite les sels de zinc par le sulphydrate d'ammoniaque. Des métaux lourds communs le zinc est le seul qui donne un sulfure blanc; c'est un signe commode pour l'analyse. Le sulfure de zinc est soluble dans les acides étendus, avec mise en liberté d'hydrogène sulfuré. La réaction se passe ici comme pour le sulfure de fer (p. 179, t. II), avec cette différence que le sulfure de zinc est notablement moins soluble. De là vient qu'une solution neutre de sulfate ou de chlorure de zinc est précipitée par l'hydrogène sulfuré; c'est seulement lorsqu'une partie assez notable du sel s'est décomposée que la concentration de l'ion hydrogène produit atteint une valeur suffisante pour empêcher une précipitation ultérieure. Si l'on élève dès l'abord la concentration de l'ion hydrogène à cette valeur, en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique libre, l'hydrogène sulfuré ne produit plus aucun précipité, car l'équilibre ne dépend que des rapports des concentrations réalisées dans la solution, nullement de la quantité des matières solides.

Si, d'autre part, par un moyen approprié, la concentration de l'ion hydrogène est maintenue assez petite pour que l'équilibre ne soit pas encore atteint, on peut précipiter le zinc presque complètement de ses solutions acides. Ce résultat s'obtient, comme il a été dit souvent, par addition d'un acétate quelconque; l'ion acétique s'empare alors de l'ion hydrogène pour former avec lui de l'acide acétique non dissocié, et une très petite partie seulement de l'hydrogène échappe à cette liaison.

Si l'on précipite ainsi le zinc en solution acétique en présence de nickel et de cobalt, le sulfure de zinc blanc se précipite d'abord, ensuite seulement le sulfure de cobalt et le sulfure de nickel noirs. On peut de la sorte reconnaître facilement en analyse la présence du zinc à côté de ces deux autres métaux.

Dans la nature le sulfure de zinc se rencontre en masses jaunes, brunes ou noires qu'on nomme *blende*. C'est un minerai de zinc important. On élimine le soufre par grillage, et l'on réduit l'oxyde de zinc produit par le charbon. Le phénomène du grillage est représenté par l'équation



Le gaz sulfureux ainsi produit est transformé en acide sulfurique, non seulement pour éviter une perte, mais aussi pour éviter sa diffusion dans l'air et son action nuisible sur la végétation.

Cadmium. — Cet élément, très semblable au zinc, se rencontre

dans la nature en quantité relativement petite comme satellite du zinc, et se rassemble dans les produits de tête de la distillation de ce dernier, car il est plus volatil. C'est un métal blanc bleuâtre, presque aussi mou que le plomb, qui fond à 320° et bout à 770°. Sa densité de vapeur conduit à un poids molaire, qui est égal au poids de combinaison Cd; la formule de l'élément gazeux est donc Cd, comme elle est Zn pour le zinc.

Le cadmium ne forme qu'un ion élémentaire, l'ion cadmium divalent Cd^{++} . Le métal se dissout avec formation de cet ion dans les acides étendus, mais très lentement. L'ion cadmium est incolore et agit sur les organismes inférieurs et supérieurs comme un poison. Sa chaleur de formation à partir du métal est 77^{kj}.

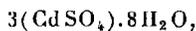
Les sels de cadmium en solution aqueuse se distinguent en ce que beaucoup d'entre eux sont sensiblement moins décomposés en ions que les sels correspondants des autres cations divalents. Ceci est surtout frappant pour les composés halogénés.

Dans les solutions aqueuses des sels de cadmium, les hydrates alcalins produisent un précipité blanc d'*hydrate de cadmium*, insoluble dans un excès de réactif. Ceci correspond à l'accroissement continu des propriétés basiques des éléments homologues, lorsque le poids de combinaison s'élève. L'hydrate de cadmium se dissout dans un excès d'ammoniaque; la solution contient des ions complexes cadmio-ammoniques



Par calcination de l'hydrate et par combustion du métal à l'air on obtient l'*oxyde de cadmium* sous forme d'une poudre brune, facilement soluble dans les acides où elle forme des sels.

Parmi les sels, il faut citer le *sulfate*. Il présente encore quelque analogie avec les sulfates de la série magnésienne, mais déjà des différences notables; ainsi, il cristallise à la température ordinaire avec la formule



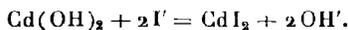
sans exemple parmi les véritables vitriols. La formation du sel double typique avec le sulfate de potassium ou d'ammonium n'a pas non plus lieu très facilement.

Le sulfate est facilement soluble dans l'eau; la température n'a, sur la solubilité du sel à $\frac{8}{3}$ d'eau, que très peu d'influence. Il sert en médecine, et on l'emploie aussi en électricité pour la préparation d'étalons de force électromotrice.

Les *composés halogénés* du cadmium montrent avec une netteté

particulière la propriété signalée plus haut d'une dissociation faible en solution aqueuse; des trois composés, c'est le chlorure qui est le plus, l'iodure qui est le moins dissocié. Ce dernier sel forme des feuilles cristallines d'éclat nacré, solubles dans l'alcool, et employées à cause de cela en photographie comme sel ioduré.

La faible dissociation de l'iodure de cadmium se voit non seulement à la faible conductibilité de sa solution aqueuse, mais encore par l'expérience suivante. Si l'on mélange de l'hydrate de cadmium avec de l'eau et du tournesol ou de la phénolphthaléine, on ne constate aucune réaction basique, parce que l'hydrate est trop peu soluble. Le même fait s'observe si l'on remplace l'eau par de l'azotate ou du sulfate de potassium. Mais, si l'on prend une solution neutre d'iodure de potassium, et qu'on agite, il se produit aussitôt une forte réaction basique. La cause en est que l'ion cadmium séparé de l'hydrate par hydrolyse, est transformé par l'ion iode en iodure de cadmium non dissocié. Il faut donc qu'une nouvelle quantité d'hydrate se dissolve, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. L'ion hydroxyle de l'hydrate (et l'ion potassium de l'iodure de potassium) restent en excès, et la solution doit présenter la réaction de l'ion hydroxyle, c'est-à-dire être basique. La réaction se formule ainsi :



Sulfure de cadmium, CdS . — C'est un précipité d'un beau jaune qu'on obtient lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution neutre d'un sel de cadmium. Si la solution est acidulée, le précipité se fait encore, et il faut une quantité d'acide très notable pour empêcher toute précipitation par l'hydrogène sulfuré. Les rapports d'équilibre chimique ressemblent ici à ceux qui ont été décrits dans le cas du zinc (p. 236, t. II), avec cette différence pourtant que la concentration de l'ion hydrogène nécessaire pour l'équilibre doit être beaucoup plus grande que dans le cas du zinc.

Si l'on a une solution où il vient de se produire un précipité de sulfure de cadmium, et qu'on y ajoute de l'iodure de potassium (ou un sel quelconque contenant l'ion iode), le sulfure de cadmium se redissout aussitôt. Ceci tient encore à ce que la formation d'iodure de cadmium non dissocié fait disparaître l'ion cadmium de la solution, ce qui nécessite une nouvelle dissolution du précipité.

Le sulfure de cadmium sert en peinture à cause de sa couleur jaune pure. On l'appelle alors *cadmium* tout court, car la peinture n'utilise pas d'autre composé du cadmium.

Les dentistes emploient comme plombage un amalgame de cadmium, qui a la propriété d'être mou et plastique au moment où il vient d'être mis, mais de durcir bientôt en une masse compacte. Cela tient à ce que la combinaison des deux métaux, cadmium et mercure, est une substance cristallisée à la température ordinaire, qui peut facilement rester surfondue. Dans la masse molle se trouve donc une pâte d'amalgame surfondu; quand la cristallisation a commencé, elle gagne lentement toute la masse, qui prend ainsi l'état solide.



CHAPITRE XXXII.

CUIVRE.

Généralités. — Entre les métaux du nouveau groupe, dit *groupe du cuivre*, et ceux des groupes précédents existent de nombreux rapports de parenté. La circonstance que la plupart des métaux lourds peuvent former différentes séries de composés, c'est-à-dire des ions de valences différentes, produit une limitation et une complication de ces rapports, qui rend impossible de classer les éléments en série simple où les plus analogues soient toujours rapprochés. Il faut au contraire, lorsqu'on poursuit une de ces séries, en interrompre d'autres, car l'ensemble de ces relations n'est pas représenté par l'image d'une série linéaire, mais par celle d'un système de courants à branchements multiples, ou peut-être mieux encore par celle d'un système artériel à anastomoses variées.

Ainsi, nous trouvons dans le cuivre un métal qui se rapproche d'une part par certains de ses composés des éléments de la série du magnésium et de la série du fer, tandis que d'autres composés ont des relations étroites avec le mercure et avec l'argent. Nous avons rencontré souvent déjà de semblables complications, en particulier à propos du fer et surtout du manganèse; elles montrent qu'une classification des éléments chimiques en série unilinéaire est impossible, car une classification vraiment complète doit tenir compte de toutes les relations, et doit par suite avoir une forme qui exprime suffisamment cette complication. On n'a pas réussi jusqu'ici à résoudre ce problème d'une façon satisfaisante, et nous devons nous contenter pour le moment de suivre isolément les différentes analogies existantes.

Cuivre. — Parmi les métaux lourds dont on a parlé jusqu'ici, le cuivre est le premier qui se trouve à l'état natif en quantité notable à

la surface de la terre; aussi appartient-il avec l'argent et l'or à la catégorie des éléments métalliques qui sont connus depuis le plus longtemps. Il se distingue de tous les autres métaux par sa couleur rouge clair, qui n'est pourtant visible que sur des surfaces fraîchement préparées. Au bout d'un temps très court les surfaces se recouvrent à l'air d'une couche sombre d'oxyde ou de sulfure, qui, sans enlever l'éclat métallique, transforme la couleur rose du métal pur en un brun rouge qu'on nomme communément *rouge de cuivre*.

Le cuivre fond à 1050° , a pour densité 8,9 et est à la température ordinaire un métal tenace, qui se laisse travailler mécaniquement et résiste bien aux influences de l'air et de l'humidité. Il se recouvre bien d'une couche d'oxyde, lorsqu'il a été exposé assez longtemps à l'air humide; mais cette couche reste très mince et forme une protection efficace pour le métal sous-jacent. Au rouge, le cuivre s'unit assez vite à l'oxygène pour former un oxyde cassant, qui s'effrite facilement et expose le métal sous-jacent à de nouvelles attaques.

Le cuivre, à cause de sa résistance chimique, de ses propriétés mécaniques et de son point de fusion élevé, reçoit de multiples applications. Un emploi très répandu du cuivre repose sur sa grande *conductibilité pour le courant électrique*. Il dépasse à cet égard tous les métaux usuels (l'argent seul lui est supérieur), et on l'emploie pour ce motif en grande quantité dans l'électrotechnique. Il faut alors qu'il soit très pur, car de très petites proportions d'impuretés abaissent beaucoup la conductibilité.

Le cuivre s'emploie non seulement à l'état pur, mais dans de nombreux alliages. On a déjà mentionné le laiton et le maillechort; on en citera d'autres plus tard.

Le poids de combinaison du cuivre est $\text{Cu} = 63,6$.

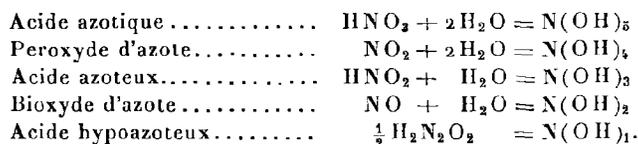
Ions du cuivre. — Le cuivre forme deux sortes d'ions élémentaires, l'ion cuivreux monovalent, Cu^{\cdot} , et l'ion cuivrique divalent, $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$. Le second se rattache aux ions divalents décrits plus haut, le premier appartient à un type nouveau. Des deux, c'est l'ion divalent qui est de beaucoup le plus abondant et le mieux connu; c'est celui qu'on décrira le premier.

L'*ion cuivrique* est loin de se former avec la même facilité à partir du cuivre métallique que les ions des métaux cités jusqu'ici. Les acides étendus n'ont, sans l'aide de l'oxygène de l'air, aucune action appréciable sur le cuivre métallique. L'acide azotique ou l'acide sulfurique concentré et chaud le dissolvent seuls, en dégageant non de

l'hydrogène, mais un produit de réduction de l'acide correspondant. Inversement, un courant d'hydrogène agit sur la solution d'un sel cuivrique en séparant du cuivre et formant simultanément de l'acide libre.

Cette réaction est si lente, dans les conditions ordinaires, qu'on ne peut pas la démontrer. Mais, si l'on accélère l'action de l'hydrogène par la présence d'un catalyseur, par exemple du platine métallique, elle devient saisissable.

La solution des métaux dans l'acide azotique a lieu avec réduction simultanée d'une partie de l'acide. On peut ramener le phénomène au schéma de la page 204, t. II, si l'on écrit l'acide azotique comme une combinaison hydroxylée de l'azote pentavalent. La série est



Selon que l'acide azotique en s'oxydant se transforme dans l'un ou dans l'autre des termes inférieurs, il peut fournir d'une à quatre unités d'oxydation, et l'équation doit s'écrire en conséquence. Par exemple, s'il faut exprimer l'oxydation du cuivre en ion cuivrique avec formation de bioxyde d'azote (ce qui est la réaction principale dans l'action de l'acide azotique sur le cuivre), voici ce qui se passe. Chaque mol de cuivre emploie 2 unités, pour se transformer en ion cuivrique; or 1 mol d'acide azotique fournit 3 unités. Il faut donc faire réagir 2 mols d'acide azotique sur 3 de cuivre. Mais les 3 mols de cuivre ont besoin de 6 mols d'acide azotique pour se transformer en azotate neutre; il y a donc en réalité 8 mols d'acide azotique qui agissent au total sur 3 mols de cuivre :



On voit de même que l'acide sulfurique, pour devenir de l'acide sulfureux, perd deux unités d'oxydation, qui peuvent servir à transformer 1 mol de cuivre en ion cuivrique. Une seconde mol d'acide sulfurique sert à la formation du sel, de sorte que nous avons finalement :



L'ion cuivrique en solution est bleu verdâtre. Si un sel cuivrique présente une autre couleur, il faut en conclure que la partie non dissociée du sel est colorée de son côté. En fait c'est souvent le cas.

Pour les organismes supérieurs, l'ion cuivrique est un poison assez violent, tandis que les moisissures par exemple peuvent prospérer en présence de sels cuivriques.

La chaleur de formation de l'ion cuivrique à partir du métal est -66^{kJ} ; elle est donc négative, tandis que celle des cations métalliques considérés jusqu'ici était positive. De là vient la difficulté qu'il y a d'obtenir l'ion en partant du métal, et la facilité du phénomène inverse dans le cas du cuivre.

Hydrate cuivrique. — Des solutions des sels cuivriques les bases fortes précipitent l'hydrate cuivrique $\text{Cu}(\text{OH})_2$, sous forme d'un précipité bleu clair, qui, si on le conserve longtemps sous la solution, et plus rapidement à chaud, devient brun foncé, en perdant de l'eau et en se transformant en oxyde cuivrique CuO . On peut se demander comment il est possible qu'un corps perde de l'eau alors qu'il est sous l'eau et en a, par suite, autant qu'il veut à sa disposition. La réponse est que l'hydrate cuivrique en général, et surtout à haute température, n'est pas un composé stable, mais n'apparaît qu'en vertu du principe de l'apparition préalable des formes instables, pour faire place ensuite au système, stable dans ces conditions, oxyde cuivrique et eau.

L'hydrate cuivrique n'est pas soluble dans les alcalis, si ce n'est en petite quantité dans un dissolvant très concentré. L'ammoniaque précipite aussi les sels cuivriques avec formation d'hydrate; mais un excès redissout cet hydrate. La liqueur prend en même temps une couleur d'un bleu intense. C'est un signe qu'un nouvel ion s'est formé; en fait, on peut tirer de ces solutions bleues des sels solides qui contiennent le cation $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+$.

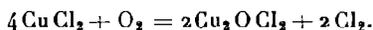
L'hydrate cuivrique n'est pas une base forte; parmi les hydrates des ions divalents il est une des plus faibles. Ceci se voit à l'hydrolyse nette de ses sels, par suite de laquelle les solutions des sels cuivriques d'acides forts ont toutes la réaction acide. Les sels cuivriques d'acides faibles présentent des phénomènes de décomposition; certains d'entre eux, comme par exemple le carbonate, ne peuvent même pas s'obtenir à l'état normal, et ne sont connus que comme sels hydroxylés ou basiques.

L'oxyde cuivrique s'obtient non seulement par décomposition des sels cuivriques, mais aussi par oxydation immédiate du cuivre à l'air au rouge sombre. Il se forme alors d'abord du sous-oxyde de cuivre, l'anhydride de l'hydrate cuivreux (*voir* plus loin), mais celui-ci dans les conditions en question se transforme en oxyde cuivrique.

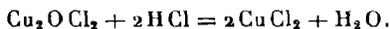
L'hydrogène réduit très facilement l'oxyde cuivrique à l'état métallique, avec formation d'eau. On a déjà dit que cette réaction a été utilisée pour obtenir le poids de combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Cette réductibilité facile explique aussi l'emploi de l'oxyde cuivrique dans l'analyse organique élémentaire. On mélange la substance à analyser avec un excès d'oxyde cuivrique, on place le mélange dans un tube, et l'on chauffe celui-ci, après avoir disposé des appareils d'absorption pour l'eau (chlorure de calcium) et pour l'acide carbonique (lessive de potasse ou chaux sodée). Le carbone du composé organique est oxydé par l'oxygène de l'oxyde de cuivre en acide carbonique, l'hydrogène donne de l'eau. Ces produits sont recueillis et pesés, et donnent la teneur de la substance organique (également pesée) en carbone et en hydrogène.

L'azote présent se dégage à l'état libre et peut également être déterminé si l'on recueille et mesure le gaz.

Chlorure cuivrique. — Le chlorure cuivrique anhydre, CuCl_2 , se produit lorsqu'on fait brûler le cuivre dans un courant de chlore ; c'est une poudre jaune brun qui se dissout en jaune foncé dans les dissolvants anhydres, tandis que dans l'eau elle prend une couleur qui varie avec la concentration du bleu au vert. La solution laisse cristalliser des cristaux à $2\text{H}_2\text{O}$, qui semblent d'ordinaire verts à cause des eaux mères qui y adhèrent, mais à l'état pur sont bleu clair. Chauffé avec de l'eau le sel hydraté perd de l'acide chlorhydrique, comme beaucoup de chlorures de ce groupe, en se transformant en oxychlorure. Chauffé avec de l'oxygène, le sel anhydre subit la même transformation ; en même temps il se dégage du chlore :



Sous l'action de l'acide chlorhydrique, l'oxychlorure se retransforme en chlorure :



On utilise cette réaction pour la préparation du chlore. On attribue aussi l'accélération catalytique de l'oxydation de l'acide chlorhydrique par l'oxygène libre (p. 198, t. I) au moyen de sels cuivriques à une succession alternative de ces deux phénomènes dans le mélange de gaz chlorhydrique et d'oxygène, mais pour le moment cette manière de voir n'a encore aucun fondement expérimental.

Les solutions aqueuses concentrées de chlorure cuivrique semblent vertes. Par addition d'acide chlorhydrique fumant, on obtient une liqueur jaune brun. Cette couleur est la couleur propre du chlorure

cuvrique non dissocié, dont la dissociation est presque ramenée à zéro par le grand excès d'ion chlore. Tant que les solutions concentrées contiennent encore une quantité notable de sel non dissocié, il y a une couleur mixte entre le jaune du chlorure et le bleu de l'ion cuivrique. Des solutions très étendues, où ce dernier domine, présentent sa couleur bleue. Par l'action de la chaleur la dissociation rétrograde; la couleur jaune du sel non dissocié semble en même temps devenir plus intense (p. 234, t. II), de sorte que la couleur des solutions semble encore tourner au vert. Si l'on écrit sur du papier avec une solution de chlorure cuivrique, les traits deviennent jaunes à chaud, par suite de la formation du sel anhydre fortement coloré, et par refroidissement ils disparaissent de nouveau, car il se forme, par absorption de l'humidité atmosphérique, le sel hydraté bleu pâle. On peut donc également employer cette solution comme « encre sympathique » (p. 221, t. II), mais on ne peut l'appliquer avec une plume d'acier, car le fer agit sur les solutions cuivriques avec précipitation de cuivre.

Le chlorure cuivrique perd facilement du chlore pour former des oxychlorures, comme il a été dit. Ceux-ci ont des compositions différentes selon les conditions de formation. Le composé le mieux caractérisé est $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, qu'on trouve dans la nature sous le nom d'*atacamite*, et qui se produit avec facilité là où des composés chlorés, de l'eau et de l'oxygène agissent sur le cuivre. C'est un corps vert clair, rhombique, à peine soluble dans l'eau. Il se dissout facilement dans les acides et dans l'ammoniaque, comme sa formule permet de le présumer *a priori*.

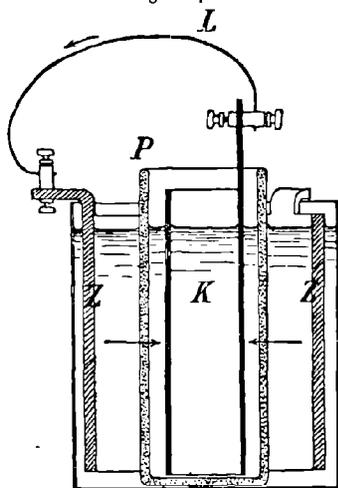
Sulfate de cuivre. — Par oxydation des sulfures de cuivre naturels on obtient le sulfate cuivrique ou vitriol bleu, CuSO_4 , en grand. C'est un sel qui cristallise en gros prismes bleus, tricliniques, avec $5\text{H}_2\text{O}$, et qui se rapproche des autres « vitriols » par ses propriétés. Selon la température, il prend des quantités d'eau différentes et présente des formes qu'on trouve dans les autres sulfates de métaux divalents (*cf.* p. 170, t. II). Il forme aussi avec le sulfate de potassium et le sulfate d'ammonium des sels doubles à $6\text{H}_2\text{O}$. L'eau de cristallisation s'élimine assez facilement; on obtient d'abord un sel à $1\text{H}_2\text{O}$, qui se laisse plus difficilement déshydrater. Le sulfate anhydre est d'un blanc sale; au contact de l'air il reprend de l'eau et bleuit. On peut utiliser le sulfate de cuivre déshydraté comme desséchant, surtout pour les liquides, car on a l'avantage de démontrer le succès de la dessiccation par l'absence de coloration bleue, sur le sulfate fraîchement ajouté.

Si l'on fait passer un courant électrique à travers une solution de

sulfate de cuivre, du cuivre métallique se sépare sous forme d'un précipité adhérent recouvrant la cathode. Comme avec le cuivre il est particulièrement facile d'obtenir un bon dépôt, on s'en sert non seulement pour recouvrir de cuivre d'autres objets, mais aussi pour mouler en cuivre certains objets, et obtenir ainsi une sorte de moulage métallique à froid. Le précipité pénètre très exactement dans tous les creux de la cathode, et, lorsqu'il a atteint une certaine épaisseur, on peut l'enlever tout d'une pièce. Aussi sert-il surtout à la reproduction des clichés. Ceux-ci sont d'abord taillés dans le bois, puis moulés sur de la gutta-percha chauffée ou sur un métal très fusible (*cf.* bismuth), puis le moule est mis à la cathode d'un courant traversant une solution de vitriol bleu. L'anode est en cuivre, de façon que la solution garde sa teneur en cuivre (p. 226, t. II). Pour les moules mauvais conducteurs, par exemple en gutta ou en gypse, on les recouvre au préalable d'une couche bonne conductrice de l'électricité, par exemple en les frottant avec du graphite.

On se sert encore de ce phénomène dans les cas où il s'agit de purifier du cuivre impur. Alors le cuivre impur sert d'anode et une feuille mince de cuivre pur sert de cathode. Sur celle-ci il se dépose du cuivre très pur, si l'on travaille avec un courant de faible tension, car, ou bien les impuretés sont insolubles et tombent au fond dans les

Fig. 114.



« boues anodiques », ou elles ne se déposent pas sur la cathode (par exemple si elle est en fer) et doivent être éliminées de la solution lorsqu'elles se sont accumulées par trop. C'est de cette manière qu'on traite en particulier le cuivre destiné aux usages électriques, qui a besoin d'être bien pur. On peut s'épargner la production spéciale d'un courant électrique, en provoquant la précipitation du cuivre au cours des réactions qui ont lieu dans une chaîne galvanique. En fait, le moulage électrique du cuivre, la *galvanoplastie*, a été trouvée par l'emploi de vitriol bleu

comme oxydant dans une chaîne galvanique et la constatation du moulage parfait de la cathode dans le métal précipité. Une chaîne de ce genre est représentée par la figure 114. K est la cathode en cuivre, P une cuve poreuse en argile cuite, qui laisse bien passage au courant,

mais empêche le mélange des liquides ; Z est une anode en zinc métallique. K est entouré d'une solution de sulfate de cuivre, Z d'une solution de sulfate de zinc. Si l'on unit alors K et Z par un conducteur métallique L, la séparation du cuivre a lieu en K, tandis qu'une quantité équivalente de zinc se dissout en Z. Pendant ce temps un courant électrique traverse le conducteur L dans le sens indiqué par la flèche, courant facile à déceler et à mesurer par l'intercalation d'un galvanomètre.

Le processus chimique consiste en ce que le sulfate de cuivre laisse déposer du cuivre métallique, tandis que le zinc se dissout pour former du sulfate de zinc. Si l'on écrit l'équation des ions elle se formule ainsi



si l'on néglige dans les deux membres l'ion SO_4^{--} , qui ne change pas, il vient



Le phénomène consiste donc simplement en ce que le cuivre et le zinc échangent leurs rôles d'ions, ou, comme l'état d'ion est déterminé par la charge d'électricité positive, en ce que l'ion cuivre cède sa charge au zinc, qui se transforme par là en ion zinc, tandis que le cuivre se dépose à l'état métallique.

Si l'on met du zinc métallique dans une solution de sulfate de cuivre, ce phénomène se produit aussitôt; du cuivre se dépose et du zinc se dissout. Mais on n'obtient pas ainsi de courant électrique. Ceci tient à ce que les décharges se font toutes dans ce cas à l'intérieur du liquide, de façon qu'il n'est pas possible de saisir et de conduire le mouvement de l'électricité. Dans la disposition de la figure 114, qu'on appelle *pile de Daniell*, du nom de son inventeur, la dissolution du zinc et la précipitation du cuivre ont lieu au contraire en des endroits différents, et ne deviennent possibles que si le déplacement de l'électricité a lieu d'une part par le liquide, d'autre part par le conducteur L.

Piles voltaïques. — Pour que le phénomène décrit se produise, savoir le passage d'un courant dans la pile de Daniell, il faut évidemment que la réaction servant de base à cette pile puisse avoir lieu, même sans ce dispositif, car il n'y aurait sans cela aucune raison pour mettre le phénomène en train. Or il ne se produit spontanément que des phénomènes où de l'énergie libre devient disponible;

une chaîne voltaïque est donc un appareil où de l'énergie chimique libre est transformée en énergie électrique libre.

On pourra donc constituer différentes piles sur le modèle de la pile de Daniell, en remplaçant le zinc et le cuivre par d'autres métaux, qu'on réunit en solution saline. C'est en réalité ce qui se passe; chaque combinaison de ce genre fournit une pile où l'un des deux métaux est réduit de son sel et déposé à l'état métallique, tandis que l'autre s'oxyde et se dissout à l'état d'ion. On détermine quel rôle jouera chacun des deux métaux par une expérience simple, qui consiste à placer un des métaux dans la solution d'un sel de l'autre, et réciproquement; alors l'un des métaux précipitera l'autre de sa solution, tandis que celui-ci laisse inaltérée la solution saline du premier. Le métal précipitant est alors toujours l'anode : il se dissout dans la pile voltaïque comme il fait dans l'expérience simple; le métal précipité est la cathode, il se dépose dans la pile voltaïque aussi bien que par action directe. On voit par là qu'un métal donné peut aussi bien agir comme précipitant que comme précipité; le cadmium précipite des solutions salines de cuivre du cuivre métallique, tandis qu'il est précipité par le zinc à l'état métallique de ses propres solutions.

La loi qui régit ces phénomènes peut s'énoncer ainsi : *il est possible de ranger tous les métaux en une série unique, telle que chacun d'eux agisse comme précipitant sur les solutions aqueuses de tous les métaux suivants, et soit au contraire précipité par tous les précédents.* A cause de la signification électrique dont il va être parlé, on nomme cette série *la série de tension des métaux.*

Tension électrique. — Le travail qu'un courant électrique peut fournir dépend non seulement de l'intensité du courant, c'est-à-dire de la quantité d'électricité qui traverse dans l'unité de temps une section du conducteur, mais encore d'une autre grandeur qu'on nomme *la tension*, et dont l'unité établie une fois pour toutes s'appelle *le volt*. Ainsi une lampe électrique à incandescence qu'on alimente avec un courant d'un ampère (p. 230, t. I), sous une tension de 50 volts, fournit autant de lumière qu'une lampe qui emploie sous 10 volts une intensité de 5 ampères, tandis que sous une tension de 200 volts une intensité de 0,25 ampère suffit à donner le même résultat.

On voit tout de suite, par cet exemple, que le travail électrique d'un courant se mesure par le produit de l'intensité et de la tension. Ce rapport a une grande analogie avec le travail que peut fournir une chute d'eau; celui-ci dépend aussi du débit et de la hauteur de chute,

et avec le même débit on peut obtenir un travail d'autant plus grand qu'il y a une plus grande différence entre les deux niveaux. Au débit correspond la quantité qu'on a appelée *quantité d'électricité*, et que d'après la loi de Faraday (p. 231, t. II) on mesure à la masse de matière séparée électrolytiquement, si l'on intercale une cuve de décomposition dans le circuit. A la hauteur de chute correspond la propriété de l'énergie électrique qu'on nomme *tension*. Le produit d'un volt par un ampère, qui représente un travail fourni par seconde (car un ampère est une unité d'électricité par seconde), s'appelle *watt*. Un watt est égal au travail de 10^7 ergs (p. 28, t. I) par seconde, voisin par suite du travail d'une chute d'eau qui a un débit de 100^6 par seconde et une hauteur de 1^m. C'est donc une grandeur assez petite. Dans l'industrie on compte d'ordinaire par unités mille fois plus grandes, c'est-à-dire par kilowatts (le kilowatt vaut 10^{10} ergs par seconde).

Tension des piles. — Imaginons qu'on ait construit différentes piles voltaïques sur le modèle du Daniell, en employant d'une part toujours du zinc, d'autre part des métaux différents, par exemple du cadmium, du cuivre et de l'argent, dans des solutions d'un de leurs sels : chacune de ces piles pourra fournir du courant et du travail. Le zinc se dissoudra et l'autre métal sera précipité. Si nous laissons travailler chacune des piles assez longtemps pour qu'une quantité déterminée de zinc, par exemple 1 mol, se soit dissoute, les travaux des différentes piles seront différents, car l'énergie chimique qui devient disponible est différente. Elle est la plus grande dans la pile argent-zinc, la plus petite dans la pile cadmium-zinc, car l'argent est de nos trois métaux le plus facile, le cadmium le plus difficile à réduire, de sorte que du travail fourni par le zinc dans son passage à l'état d'ion la partie qui restera pour le courant sera maximum dans le cas de l'argent, minimum dans cas du cadmium.

Or la quantité d'électricité qui est mise en mouvement dans ces différentes piles pour la dissolution d'une même quantité de zinc est partout la même, car d'après la loi de Faraday des masses égales de zinc doivent transporter des quantités égales d'électricité, quels que soient d'ailleurs les effets du courant. Comme les travaux des différentes piles sont nécessairement différents, il faut que ces différences s'expriment dans l'autre facteur du travail électrique, c'est-à-dire qu'il faut que les tensions de ces différentes piles soient différentes. C'est aussi ce qui résulte des mesures. Si l'on mesure les tensions des piles au voltmètre (instrument qui permet de lire immédiatement la

tension d'après une aiguille), on trouve les valeurs suivantes :

Argent-zinc.....	1,57 volt
Cuivre-zinc.....	1,10 »
Cadmium-zinc.....	0,35 »

Les considérations qu'on vient d'émettre peuvent se généraliser. D'après la loi de Faraday, les quantités d'électricité mises en mouvement sont égales, non seulement pour des quantités égales de zinc, mais pour des quantités équivalentes d'ions quelconques (p. 231, t. I). La tension des piles est donc partout la mesure du travail électrique et chimique qu'elles peuvent fournir, ou la mesure de l'énergie libre des réactions qui se passent dans la pile. La mesure des tensions est en fait le moyen le plus fécond de déterminer cette grandeur importante et difficilement accessible.

Si l'on établit des piles entre les trois métaux sus-indiqués, on obtient les valeurs suivantes des tensions :

Argent-cuivre.....	0,47 volt
Argent-cadmium.....	1,22 »
Cuivre-cadmium.....	0,75 »

En comparant ces valeurs avec les précédentes, on voit que la tension de la pile argent-zinc est égale à la somme des tensions argent-cuivre, plus cuivre-zinc, ou argent-cadmium, plus cadmium-zinc, etc. Si l'on écrit les valeurs :

Argent.....	1,57 volt
Cuivre.....	1,10 »
Cadmium.....	0,35 »
Zinc.....	0,00 »

on trouve la tension d'une pile composée de deux quelconques de ces métaux égale à la différence des nombres correspondants. Ces nombres peuvent donc être désignés comme les tensions des métaux isolés, en prenant arbitrairement le point de départ de la numération, savoir zinc = 0. Mais ce point est sans influence sur le résultat, car, si l'on pose n'importe quel autre métal égal à 0, et si l'on calcule les tensions correspondantes en tenant compte du signe, on obtient une nouvelle série où les différences des termes sont les mêmes que dans la première, et qui a par suite même signification.

Cette série est l'expression numérique de la série des tensions (p. 248, t. II) et exprime une propriété fondamentale des métaux.

Les nombres dépendent de la température, mais ils ne se déplacent

guère les uns par rapport aux autres dans le domaine des températures observées; au delà de ce point nos connaissances sont encore assez imparfaites.

Une série plus complète des tensions est donnée dans la table ci-dessous. Ici la série n'a pas été prise à partir du zinc : on a pris un autre zéro qui exprime le changement effectif de l'énergie libre dans le passage de l'état métallique à l'état d'ion. La justification du choix de ce zéro ne peut être donnée ici; elle est d'ailleurs sans importance pour nous, puisque nous n'avons affaire qu'à des différences qui sont indépendantes du zéro :

Caesium	—	Étain	—
Rubidium	—	Plomb	— 0,10 v.
Potassium	—	Hydrogène	— 0,25
Sodium	—	Antimoine	—
Magnésium	+ 1,24 v.	Bismuth	—
Aluminium	1,03	Arsenic	—
Manganèse	0,82	Cuivre	— 0,59
Zinc	0,51	Mercure	— 1,03
Cadmium	0,16	Argent	— 1,06
Thallium	0,11	Palladium	— 1,07
Fer	0,09	Platine	—
Cobalt	— 0,02	Or	—
Nickel	— 0,02		

Là où les nombres manquent, on connaît simplement la place dans la série, mais non la valeur numérique de la tension.

Azotate de cuivre. — C'est un sel qui cristallise en cristaux bleus à 3 ou à 6 H₂O, et qui ne peut se débarrasser de son eau de cristallisation par la chaleur, sans perdre en même temps de l'acide. L'azotate basique Cu₂(NO₃)(OH)₃ s'obtient par l'action du carbonate de cuivre sur l'azotate neutre ou par précipitation partielle de ce dernier par un carbonate (dont l'acide carbonique se dégage); c'est une poudre d'un bleu vert très difficilement soluble dans l'eau, dont la composition correspond à celle de l'atacamite, et qui se distingue en ce que c'est un des rares azotates insolubles dans l'eau.

Si l'on enveloppe quelques cristaux d'azotate neutre de cuivre dans des feuilles d'étain (papier d'étain), celui-ci s'oxyde et il se produit une réaction violente avec étincelles. La même réaction a déjà donné lieu à des explosions dangereuses dans les fabriques de poudre, où il peut se former de l'azotate de cuivre par l'action du salpêtre sur le métal des ustensiles.

Carbonate de cuivre. — Par précipitation de solutions cuivriques au moyen des carbonates, on obtient des précipités bleus ou verts de carbonate de cuivre basique; les phénomènes correspondants ont été expliqués à propos du magnésium (p. 130, t. II). On ne trouve pas non plus de carbonate neutre dans la nature, mais seulement des carbonates basiques. La *malachite*, minéral vert qu'on travaille pour en faire des objets d'art, a la composition $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$; l'*azurite*, minéral bleu foncé qui sert aux mêmes usages, est un carbonate moins basique de formule $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Les deux sels sont des minerais de cuivre estimés.

Acétate de cuivre, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. — Ce sel est connu depuis longtemps sous le nom de *vert-de-gris* (¹). On l'obtient en empilant alternativement des couches de cuivre en lames et des résidus de la préparation du vin, puis abandonnant le tout à l'oxydation par l'oxygène de l'air. Celui-ci transforme l'alcool des résidus en acide acétique, qui forme de l'acétate de cuivre. Ce dernier se sépare sous forme d'un sel basique en masses bleu vert sur les lames de cuivre; il est mis sous cette forme dans le commerce, pour servir de couleur verte. Par cristallisation dans l'acide acétique étendu on obtient le sel neutre, qui se dépose en cristaux vert foncé, et trouve également usage en peinture et en teinture.

Sulfure cuivrique, CuS . — On le trouve dans la nature sous le nom de *covelline*, et on l'obtient en précipitant des composés cuivriques par l'hydrogène sulfuré. Il se présente ainsi à l'état de poudre d'un brun noir, dont la composition n'est pas très constante, car elle a une grande tendance à se transformer en sulfure cuivreux, Cu_2S , et soufre libre. Il est pratiquement insoluble dans les acides étendus; on peut donc précipiter le cuivre en solution acide par l'hydrogène sulfuré, ce qui est en analyse un moyen de séparer le cuivre (et les autres métaux de ce groupe) des métaux du groupe du fer.

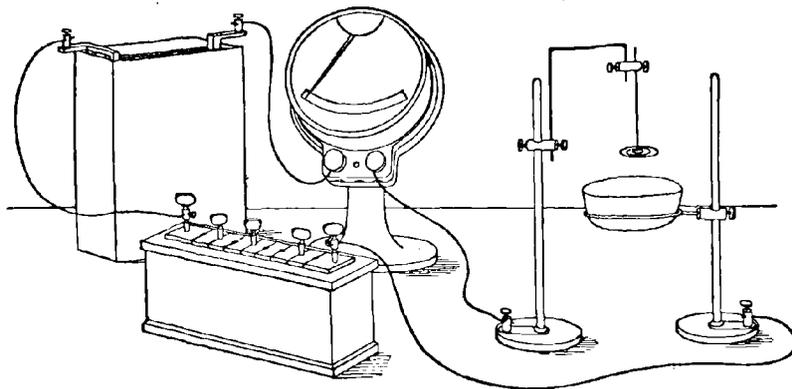
A cause de l'incertitude ci-dessus signalée de sa composition, on ne peut pas peser immédiatement le sulfure de cuivre précipité. On le dissout dans l'acide azotique et l'on précipite l'azotate produit soit par la potasse, ce qui donne de l'oxyde cuivrique brun (p. 243, t. II), soit par le courant électrique, ce qui donne un dépôt de cuivre métallique. On peut aussi chauffer le sulfure cuivrique dans un courant

(¹) On nomme aussi parfois *vert-de-gris* les couches de carbonate basique qui se forment sur le cuivre à l'air.

d'hydrogène, ce qui fournit du sulfure cuivreux Cu_2S , lequel possède une composition constante.

Pour la précipitation électrolytique on peut se servir de l'appareil que représente la figure 115. La solution est mise dans une capsule de platine qui sert de cathode à un courant électrique (accumulateur

Fig. 115.



et résistance); comme anode on emploie un fil de platine épais enroulé plusieurs fois. On règle la résistance de façon à obtenir un courant de 1 ampère environ; en quelques heures le cuivre se dépose alors sur le platine sous forme d'une couche rouge rosé.

Ferrocyanure cuivrique. — Pression osmotique. — Le mélange d'ion cuivrique et d'ion ferrocyanure en solution aqueuse donne un précipité amorphe, rouge brun, de ferrocyanure cuivrique $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, qui, même en très petite quantité, se reconnaît à sa couleur intense, et sert par suite à caractériser le cuivre.

Tandis que l'importance de ce corps en analyse est assez petite, il a, à un autre point de vue, pris une importance très grande pour le développement de la chimie. Ceci tient à la propriété suivante :

Si l'on imprègne d'abord une cuve d'argile poreuse avec une solution de sulfate de cuivre, puis qu'on éloigne celle-ci superficiellement et remplisse la cuve d'une solution de ferrocyanure de potassium, le précipité de ferrocyanure de cuivre se forme dans les pores de la cuve et les bouche dans une certaine mesure. Si l'on remplit d'eau pure une cuve de ce genre, comme W. Pfeffer (1877) en a fabriqué le premier, elle se comporte essentiellement comme une cuve d'argile ordinaire, car aux faibles pressions l'eau la traverse, seulement plus lentement qu'en l'absence de précipité. Mais si au lieu

d'eau on verse une solution aqueuse de certaines substances, par exemple de l'eau sucrée ordinaire, celle-ci commence par ne pas filtrer. Si l'on augmente la pression, la liqueur commence à passer pour une valeur déterminée de la pression, mais ce qui passe n'est pas de l'eau sucrée, c'est de l'eau pure.

Si l'on fait l'expérience avec différentes solutions de sucre, on constate qu'il faut pour chacune d'elles une pression déterminée pour que l'eau sorte, et cette pression est proportionnelle à la concentration.

Si l'on ferme la cuve sur un manomètre et qu'on la place dans l'eau pure, celle-ci entre par la paroi du vase, et cela tant qu'on n'a pas atteint la pression à laquelle l'eau commence à filtrer hors du vase.

Différentes autres matières se comportent comme le sucre; elles sont retenues par la paroi et engendrent une pression. Mais il y a aussi des matières qui ne sont pas retenues par la paroi; celles-là n'engendrent pas non plus de pression (ou une pression plus petite si elles sont retenues partiellement).

Nous devons donc conclure que la pression provient de la matière dissoute; l'eau ne peut la provoquer puisqu'elle traverse la paroi.

En comparant des solutions de différentes matières, qui ne peuvent traverser la paroi, au point de vue de la pression qu'elles sont capables d'engendrer, on constate *que des solutions dont les concentrations sont proportionnelles aux poids molaires donnent toutes la même pression*. On pourrait donc employer ces pressions, qu'on nomme *pressions osmotiques*, à déterminer le poids molaire des matières dissoutes, aussi bien que l'abaissement du point de congélation et la diminution de la tension de vapeur (p. 185, t. I). Seulement des mesures de ce genre présentent de grandes difficultés expérimentales.

La température a une influence sur la pression osmotique; dans les conditions ordinaires, celle-ci augmente d'environ $\frac{1}{3}$ pour 100 par degré.

La pression osmotique suit donc dans l'ensemble des lois analogues à celles de la pression des gaz; celle-ci est aussi proportionnelle à la concentration ou à la densité du gaz (loi de Boyle, p. 81, t. I) et augmente par degré de $\frac{1}{273}$, c'est-à-dire en nombre rond de $\frac{1}{3}$ pour 100 (loi de Gay-Lussac, p. 82, t. I).

Mais l'analogie va plus loin encore. Si l'on détermine par exemple la pression osmotique qu'exerce une solution déterminée d'acide carbonique, on la trouve exactement égale à celle qu'exercerait la même masse d'acide carbonique si elle occupait à l'état gazeux le volume total de la solution. Ainsi un corps dissous se comporte comme un

gaz et sa pression osmotique est régie par la même formule que la pression d'un gaz :

$$pv = RT;$$

en particulier la constante R a la même valeur. Or on a indiqué (p. 106, t. I) qu'à 0° 1 mol de chaque gaz exerce une pression de 1^{atm} si elle occupe un espace de 22400^{cm³} ou 22^l,4. Si l'on dissout 1 mol de n'importe quelle substance dans un volume de 22^l,4, sa solution aura aussi une pression osmotique de 1^{atm}.

Ces lois sont valables non seulement pour les solutions aqueuses, mais pour des dissolvants quelconques. Pour les autres dissolvants, on ne les a pas vérifiées expérimentalement d'une manière directe, mais d'une manière indirecte.

Si l'on compare les lois qu'on vient d'énoncer avec celles de la page 185, t. I, relatives à l'abaissement de la tension de vapeur et du point de congélation, on constate un très grand accord. Cet accord n'est pas fortuit, mais est fondé en théorie, car si les lois de l'abaissement du point de congélation par exemple sont données, les autres, par exemple celles de la pression osmotique, s'en déduisent. Le lien tient à ce qu'on peut employer chacun de ces phénomènes à la production d'un certain travail et que, d'après le principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel de seconde espèce (p. 159, t. I), le travail fourni par un changement d'état déterminé doit être le même, quel que soit le chemin employé pour le produire. Si l'on calcule alors la quantité de travail pour les différents chemins (congélation, évaporation, filtration par la paroi poreuse) et qu'on fasse la comparaison, on obtient les formules qui permettent de calculer avec une pression osmotique donnée le changement correspondant de la tension de vapeur et du point de congélation, et inversement. En particulier, on trouve que ces trois grandeurs, dans des conditions comparables, restent proportionnelles entre elles (¹).

On peut encore se demander si les lois de la pression osmotique ne sont valables que pour des parois en ferrocyanure de cuivre. La réponse est que ces lois sont générales pour toutes les parois qui ne laissent pas passer la matière dissoute. En particulier, les parois des cellules végétales et animales ont cette propriété de perméabilité sélective à un haut degré, et c'est par elles qu'on a vérifié, voire même découvert, les lois de la pression osmotique.

(¹) Pour plus de détails voir le Livre de l'auteur : *Grundriss der allgemeinen Chemie* (Leipzig, 1899).

Composés cuivreux. — Les composés d'un type où le cuivre semble monovalent sont nombreux, bien que l'ion correspondant, Cu^{\cdot} , soit à peine connu. En d'autres termes, on connaît des combinaisons solides de cette série monovalente, mais pas de sels dissous à l'état pur.

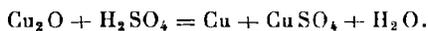
Par oxydation du cuivre chauffé à l'air, il se produit d'abord un oxyde rouge dont la composition est Cu_2O , et qui s'appelle *oxyde cuivreux* ou *oxydule de cuivre*. Par chauffage ultérieur à l'air il se transforme en oxyde cuivrique noir. Mais, si l'on détache cette couche noire qui recouvre un morceau de cuivre oxydé, on trouve que du côté du métal elle est généralement colorée en rouge, c'est-à-dire composée d'oxydule de cuivre.

L'*hydrate cuivreux* correspondant, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ ou $\text{Cu}(\text{OH})$, s'obtient par décomposition au moyen de la potasse ou de la soude du chlorure cuivreux dont il va être parlé. C'est une poudre rouge brique.

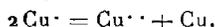
Dans la nature, on rencontre l'oxydule de cuivre sous le nom de *cuprite*. C'est un minéral très estimé, parce qu'il est particulièrement riche en cuivre, et facile à réduire par le charbon en cuivre métallique.

L'oxydule de cuivre s'obtient aussi comme produit de réduction de la liqueur de Fehling par le glucose et les corps analogues (p. 260, t. II), et peut se préparer de cette façon. A l'air humide il s'oxyde en hydrate cuivrique ou en carbonate basique.

Si l'on traite l'oxydule de cuivre ou l'hydrate cuivreux par les acides, il ne se produit pas en général les sels cuivreux correspondants, mais des sels cuivriques, et la moitié du cuivre se dépose à l'état métallique sous forme d'une poudre rouge noire. Avec l'acide sulfurique, par exemple, la réaction se passe d'après le schéma suivant :



La considération des ions permet de concevoir qu'il se forme d'abord du sulfate cuivreux, dont l'ion cuivreux subit aussitôt une transformation en ion cuivrique et cuivre métallique :



La solution contient d'une manière tout à fait prédominante de l'ion cuivrique, mais elle répond pourtant au schéma général, car il s'agit d'un équilibre chimique entre les deux ions et le cuivre métallique; seulement à une concentration très élevée en ion cuivrique correspond une concentration très faible en ion cuivreux. En fait, on a

démontré que si l'on met en présence une solution de sulfate de cuivre et du cuivre métallique, une partie de ce dernier se dissout avec formation de sulfate cuivreux, c'est-à-dire d'ion cuivreux.

Si l'on prend à la place de l'acide sulfurique un hydracide halogéné, de l'acide sulfocyanique ou un autre acide qui peut former un sel cuivreux très difficilement soluble, cette décomposition n'a pas lieu, et il se produit le composé cuivreux correspondant. Ceci s'explique parce que, dans les solutions obtenues, l'ion cuivreux n'existe qu'en quantité infinitésimale, car les sels sont très peu solubles; la décomposition d'ion cuivreux en ion cuivrique et cuivre ne peut donc porter que sur des quantités insensibles.

Le **Chlorure cuivreux**, ou *sous-chlorure de cuivre*, est un sel blanc, très difficilement soluble dans l'eau, qu'on peut obtenir en faisant bouillir avec du cuivre pulvérulent une solution de chlorure cuivrique dans l'acide chlorhydrique fort. La liqueur, fortement colorée au début, finit par devenir jaunâtre, et, en la versant dans beaucoup d'eau, on a un précipité blanc de neige de chlorure cuivreux. Il faut le laver autant que possible à l'abri de l'air, sans quoi il se transforme rapidement en oxychlorure cuivrique (p. 245, t. II).

Cette réaction est opposée à celle de tout à l'heure : tandis que l'ion cuivreux se décomposait en ion cuivrique et cuivre métallique, ici c'est l'ion cuivrique qui en présence de cuivre donne de l'ion cuivreux. La cause en est que dans la solution chlorhydrique l'ion cuivreux n'existe qu'en très petite quantité; de plus, le fait de la solubilité dans l'acide chlorhydrique du chlorure cuivreux, presque insoluble dans l'eau, montre que, ou bien le chlorure y est dissous comme tel (sans dissociation), ou bien il s'est formé une combinaison des deux, un acide cuprochlorhydrique. On n'a pas encore fait de recherches pour savoir laquelle des deux alternatives est la vraie.

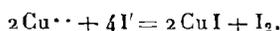
Le chlorure cuivreux se dissout aussi dans l'ammoniaque pour former un liquide incolore qui contient un ion cupro-ammonique $\text{Cu}(\text{NH}_3)$. Le chlorure de cet ion, CuNH_3Cl , peut s'obtenir en cristaux incolores du système cubique, en faisant bouillir une solution de chlorhydrate d'ammoniaque avec de la poudre de cuivre, et laissant refroidir lentement la liqueur obtenue. La solution aqueuse bleuit presque instantanément à l'air avec absorption d'oxygène.

Les deux solutions, chlorhydrique et ammoniacale, du chlorure cuivreux, absorbent une quantité notable d'oxyde de carbone, qui semble assez solidement combiné, mais peut néanmoins s'extraire du liquide en faisant le vide d'une manière répétée. Il s'agit ici de la for-

mation d'un cation complexe, analogue à l'ion formé par le bioxyde d'azote et l'ion ferreux (p. 186, t. II), qui n'est pas non plus très stable et a une tension de dissociation notable. La réaction sert à doser l'oxyde de carbone dans un mélange gazeux, mais nécessite quelques précautions à cause des raisons qu'on vient de donner.

Le **bromure cuivreux** ressemble beaucoup au chlorure cuivreux.

L'**iodure cuivreux** se produit en même temps que de l'iode libre, lorsqu'une solution contient à la fois de l'ion cuivrique et de l'ion iode, d'après la réaction



On peut se représenter le phénomène comme si l'ion cuivrique perdait une charge positive et neutralisait ainsi la charge négative de l'ion iode; l'ion cuivreux ainsi produit forme aussitôt, avec un autre ion iode, de l'iodure cuivreux qui se dépose. Si l'on ajoute au préalable un réducteur qui puisse transformer l'ion cuivrique en ion cuivreux, il ne se dépose que de l'iodure cuivreux sans iode libre. On emploie à cet effet, par exemple, de l'acide sulfureux ou une solution acidulée de vitriol vert.

Comme l'iodure cuivreux est extrêmement peu soluble, on peut de la sorte séparer d'une solution des traces d'iode très faibles, et l'on se sert de ce procédé dans l'industrie pour retirer l'iode des eaux mères qui contiennent à côté de l'ion iode des masses plus grandes d'autres halogènes.

L'iodure cuivreux est une poudre dense d'un blanc rougeâtre qui fournit, par distillation avec du bioxyde de manganèse, de l'oxyde cuivrique et de l'iode, par ébullition avec de la potasse, de l'iodure de potassium et de l'oxydule de cuivre, et qui se dissout dans l'ammoniac comme le chlorure.

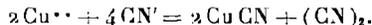
L'action mutuelle qu'on vient de décrire entre l'ion cuivrique et l'ion iode n'est pas instantanée; elle a lieu avec une vitesse mesurable, qui est très petite aux grandes dilutions. Ainsi l'on peut mélanger des solutions très étendues de sulfate de cuivre et d'iodure de potassium, sans qu'il y ait tout de suite séparation d'iode; mais, après quelque temps, l'iodure commence à se déposer et l'iode apparaît. Entre les corps en présence il y a donc un équilibre chimique, et la réaction ne peut devenir complète que par l'élimination de l'un ou de l'autre des éléments dissous.

Sulfocyanate de cuivre, CuSCN . — Il se rattache aux corps qu'on vient de décrire par son insolubilité et, par suite, par les conditions

de sa préparation. Si l'on met en présence, dans une solution contenant l'ion cuivrique, de l'ion sulfocyanate et un réducteur, comme l'acide sulfureux, il se dépose du sulfocyanate de cuivre blanc. La réaction correspond tout à fait à celle qui se passe dans le cas de l'iode, ce qui nous dispense d'y revenir. On s'en sert pour séparer le cuivre d'autres métaux; pour l'analyse quantitative le sulfocyanate précipité et desséché est mélangé avec du soufre et chauffé dans un courant d'hydrogène, ce qui le transforme en sulfure cuivreux.

Autres composés cuivreux. — Le *sulfure cuivreux* est assez abondant dans la nature. C'est la *chalcosine*, qui est un minéral de cuivre important. Sa couleur est foncée, il cristallise en cristaux rhombiques, qui fondent assez facilement et sont mauvais conducteurs de l'électricité. On a déjà dit qu'il prenait naissance lorsqu'on chauffe le sulfure cuivrique dans un courant d'hydrogène. Par grillage à l'air il se transforme en un mélange d'oxyde et de sulfate de cuivre.

L'ion cuivrique se comporte vis-à-vis de l'ion cyanogène comme vis-à-vis de l'ion iode. Si les deux ions se rencontrent en solution, il se dégage du cyanogène libre, et le cyanure cuivreux se sépare sous la forme d'un précipité blanc :



C'est un procédé commode pour obtenir du cyanogène gazeux; il suffit de mélanger des solutions équivalentes de sulfate de cuivre et de cyanure de potassium pour obtenir un dégagement gazeux abondant.

Composés complexes du cuivre. — On a mentionné déjà la formation d'un composé complexe d'ion cuivrique et d'ammoniaque, qui se reconnaît à la production d'une couleur bleu foncé dans le mélange des deux solutions. Il se forme dans ces solutions l'ion nouveau $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$, dont les sels s'obtiennent en sursaturant d'ammoniaque les solutions des sels cuivreux correspondants.

Le mieux connu de ces sels est le sulfate, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$, qu'on obtient facilement en versant de l'ammoniaque dans une solution concentrée de sulfate de cuivre, jusqu'à ce que la liqueur soit redevenue parfaitement claire, puis ajoutant de l'alcool. Le sel n'est que très peu soluble dans l'alcool, et par la lente diffusion de celui-ci il se dépose dans la solution sous-jacente sous forme de cristaux bleu foncé très bien formés. On peut obtenir de la même manière différents autres sels du même ion. Les solutions de ces sels servent à combattre certains parasites de la vigne (*mildew*).

Le cuivre forme d'autres composés complexes de la même couleur, lorsqu'on sursature les sels cuivriques d'alcali en présence de certains composés organiques, par exemple le sucre ou l'acide tartrique. Il se produit alors également un liquide bleu foncé, d'où l'on peut tirer un sel de même couleur. Dans ces sels sont contenus des acides cuivriques dont la composition dépend de celle des corps employés et ne peut être expliquée ici. En général, la propriété de former des composés de ce genre se trouve chez les mêmes composés hydroxylés organiques qui empêchent la précipitation de l'oxyde de fer par les bases (p. 186, t. II).

La plus connue de ces combinaisons est la liqueur de Fehling, qu'on obtient en mélangeant une solution de sulfate de cuivre d'abord avec de l'acide tartrique, puis avec de la potasse en excès. C'est un liquide bleu foncé que différents réducteurs modifient de façon à y produire un précipité d'oxydure rouge de cuivre (p. 256, t. II). Elle peut donc servir à reconnaître ces corps, et s'emploie comme telle en analyse, par exemple pour la recherche du glucose dans l'urine.

On a déjà cité quelques composés complexes cuivreux. Il faut observer encore que le cyanure cuivreux se dissout dans le cyanure de potassium en un liquide incolore, d'où l'on peut extraire le sel complexe $\text{KCu}(\text{CN})_2$, sel de potassium de l'ion cuprocyanure. Ce composé est très stable et contient extrêmement peu d'ion cuivreux; de sorte que tous les composés cuivreux solides, même le sulfure cuivreux, se dissolvent dans le cyanure de potassium pour former ce sel complexe. On se sert aussi de ce fait en analyse.

Le cuivre forme en outre encore un grand nombre de composés complexes où le soufre joue un rôle, et qui dérivent de l'acide sulfureux et de l'acide hyposulfureux; il nous suffira d'en avoir indiqué l'existence.

Métallurgie du cuivre. — A cause des grands besoins de l'industrie, la préparation du cuivre en partant des composés naturels est devenue une industrie importante. Tant qu'il s'agit de minerais oxydés, cuprite ou carbonates basiques, il suffit d'une réduction par le charbon, qui s'effectue facilement. Le travail est plus compliqué pour les minerais sulfurés, dont les plus importants sont la *chalcopyrite* et le *cuivre panaché*. Tous deux sont des combinaisons de sulfure de cuivre et de sulfure de fer, et la préparation du cuivre pur nécessite l'élimination à la fois du soufre et du fer. La difficulté s'accroît du fait que le soufre est bien plus solidement fixé sur le cuivre que sur le fer, de sorte qu'on a grande peine à l'éliminer. Par grillage et oxy-

dation il se produit donc principalement de l'oxyde salin de fer et du sulfure cuivreux, et, par fusion de ce mélange additionné de fondants siliceux, on obtient par des opérations répétées une scorie qui consiste essentiellement en silicate de fer et un mélange ou un alliage de cuivre et de sulfure cuivreux. Si la teneur en soufre est assez faible, le cuivre brut (matte noire) est coulé en plaques qu'on met à l'anode d'un bain acide de sulfate de cuivre, avec de la tôle de cuivre pur à la cathode. On obtient ainsi du cuivre pur, et le sulfure cuivreux qui forme avec les autres impuretés les boues anodiques, est ajouté à la masse dans une fusion ultérieure.

Les progrès de la précipitation électrolytique ont conduit à traiter les minerais de cuivre par voie humide et à séparer le métal électrolytiquement des solutions salines ainsi obtenues. Pour cela, on se sert le plus souvent de sels ferriques qui sont réduits en sels ferreux en même temps que le sulfure de cuivre se dissout pour former un sel cuivrique avec dépôt de soufre.

En refondant le cuivre, on forme de l'oxydure de cuivre qui se dissout dans le métal fondu, mais réapparaît au refroidissement et rend le cuivre cassant. Aussi le cuivre, immédiatement avant d'être coulé, doit-il encore être soumis à un traitement réducteur (brassage avec un bâton de bois mouillé). Si la réduction va trop loin, la ténacité du cuivre diminue de nouveau, probablement par suite du passage de traces d'oxydes métalliques étrangers à l'état métallique, de sorte que cette dernière opération doit se faire avec précaution et en exécutant de nombreux essais.



CHAPITRE XXXIII.

PLOMB.

Généralités. — Le plomb se rattache au strontium et au baryum comme le zinc et le cadmium au magnésium. Le calcium, qui a des relations d'isomorphisme des deux côtés, tient le milieu. D'autre part, le plomb est par excellence un métal lourd, avec un sulfure insoluble de couleur foncée.

Le plomb est assez répandu dans la nature. Sa forme la plus importante est le *sulfure de plomb*, qui fournit de beaucoup la plus grande quantité du métal. On trouve aussi le carbonate et le sulfate, qui sont isomorphes des sels correspondants du strontium et du baryum.

Le *plomb métallique* est connu depuis longtemps, car il est aisé de l'extraire de ses minerais. Ses nombreuses applications reposent d'une part sur le fait que son point de fusion est bas, 330°, et sa densité élevée, 11,4, d'autre part sur ce qu'il est mou et par conséquent plastique. Ceci rend possible, surtout à température un peu élevée, de mouler le plomb comme une masse plastique, et de fabriquer ainsi des fils, des tubes, etc.

Le plomb s'oxyde très vite à l'air humide, mais seulement à la surface, de sorte qu'il peut durer assez longtemps. Mais il faut remarquer qu'il résiste beaucoup moins bien à l'eau pure qu'à l'eau de source ou de rivière ordinaire. Ceci tient à ce que, dans la première, il se forme sous l'influence de l'oxygène de l'air de l'hydrate un peu soluble dans l'eau et incapable par suite de protéger le plomb; dans l'eau impure, qui contient de l'ion sulfate et de l'ion carbonate, il se forme les sels de plomb correspondants, dont la solubilité est extrêmement faible, et qui forment une couche adhérente sur le plomb. Ainsi des conduites d'eau en plomb peuvent très bien servir pour l'eau ordinaire, mais non pour l'eau distillée.

Le poids de combinaison du plomb a été déterminé par transformation du métal en oxyde et inversement; il a été trouvé égal à $Pb = 206,9$.

Ion plomb. — Le plomb forme un ion élémentaire divalent, peut-être aussi un ion quadrivalent, et en outre différents ions oxygénés et complexes.

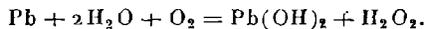
L'ion plomb, Pb^{2+} , est incolore et se rapproche beaucoup dans ses combinaisons de l'ion baryum. C'est un poison violent pour les organismes supérieurs, et son action accumulée finit aussi par être très nuisible, lorsqu'il est absorbé à petites doses d'une manière répétée. Aussi les ouvriers qui ont affaire au plomb sont-ils constamment exposés à l'empoisonnement, et faut-il beaucoup d'attention et de propreté pour limiter le danger.

La chaleur de formation de l'ion plomb à partir du métal est $+ 2^{kj}$.

Vu sa place dans la série des tensions, le plomb ne présente pas de tendance particulière à passer à l'état d'ion. Les acides libres ne sont pas décomposés par le plomb d'une manière appréciable, de sorte qu'il faut employer des oxydants pour le dissoudre. Le meilleur dissolvant du plomb métallique est l'acide azotique, qui forme un des rares sels de plomb solubles, car la plupart des sels de plomb sont insolubles.

Des solutions salines, les bases précipitent l'*hydrate de plomb*, $Pb(OH)_2$, sous forme d'un précipité blanc floconneux, qui ne se dissout pas dans un excès d'ammoniaque, mais se dissout dans un excès d'alcali. La raison est la même que pour l'alumine, qui se comporte pareillement: l'hydrate de plomb peut, en mettant en liberté de l'hydrogène, former des anions de composition PbO_2^{2-} et $HPbO_2^-$, dont les sels alcalins sont solubles dans l'eau.

L'hydrate de plomb est un peu soluble dans l'eau. Il se forme très facilement quand le plomb est mis en présence de l'eau et de l'oxygène de l'air. Il est remarquable que dans cette oxydation, comme dans beaucoup de celles qui ont lieu avec l'oxygène libre en présence de l'eau, il y a formation simultanée d'eau oxygénée. Des mesures ont fait voir que la quantité d'eau oxygénée correspond à celle de l'hydrate de plomb, de sorte que la réaction peut s'écrire ainsi :



Il est probable que le premier produit de la réaction est unique, peut-être un composé $Pb(OH)_4$, qui se décompose en $Pb(OH)_2$ et H_2O_2 . Alors cette réaction serait un nouvel exemple du fait que les

composés instables ont coutume de se former avant les composés stables. Pourtant les propriétés de l'anhydride de ce composé hypothétique $\text{Pb}(\text{OH})_4$, le peroxyde de plomb, qui est un corps stable bien connu, rendent cette interprétation un peu douteuse.

La formation de peroxyde d'hydrogène ou d'autres composés du type peroxyde a été démontrée pour un très grand nombre d'oxydations à l'oxygène libre, de sorte qu'elle semble être la règle. A la vérité, le peroxyde se décompose en général si vite avec dégagement d'oxygène libre qu'on ne peut jamais saisir sa masse totale, et qu'on n'en trouve le plus souvent que des traces infinitésimales si l'on n'emploie pas des précautions spéciales. L'interprétation rationnelle de ces phénomènes longtemps négligés, mais très généraux, est fournie par la loi précitée de la formation préalable des formes instables; pourtant on ne l'a pas encore vérifiée partout.

L'hydrate de plomb perd très facilement de l'eau et se transforme en oxyde de plomb, PbO , coloré en jaune clair. On obtient le même composé en quantités aussi grandes qu'on veut en chauffant le plomb à l'air libre au-dessus de son point de fusion; si la température a été poussée au delà du point de fusion de l'oxyde lui-même, on l'obtient en écailles brillantes d'un jaune rouge, qu'on nomme communément *litharge*. On l'emploie dans l'industrie pour de nombreux usages, la fabrication des verres, des vernis, la teinture, etc.

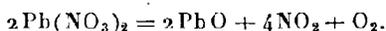
Le **chlorure de plomb**, PbCl_2 , est un sel peu soluble dans l'eau froide, bien plus soluble dans l'eau chaude, qui cristallise en aiguilles anhydres. Il s'unit à l'oxyde de plomb pour former des sels basiques, qu'on prépare en chauffant la litharge avec du chlorhydrate d'ammoniaque; ils sont d'un jaune pâle, et servent en peinture sous le nom de *jaune de Naples*.

Le *bromure de plomb* ressemble au chlorure, il est encore moins soluble.

L'*iodure de plomb*, PbI_2 , est moins soluble encore. Il cristallise en feuillets dorés des solutions saturées à chaud; précipité à froid par un iodure de la solution d'un sel de plomb, c'est une poudre jaune. Il se décompose dans une certaine mesure à la lumière, de sorte qu'un mélange d'iodure de plomb et d'amidon se colore rapidement en bleu foncé, par suite de la formation d'iodure d'amidon. Il s'unit à l'iodure de potassium pour former un sel double, qui n'est stable qu'en présence de solutions contenant un grand excès d'iodure de potassium; l'eau pure le décompose avec précipitation d'iodure de plomb.

Azotate de plomb, $Pb(NO_3)_2$. — Il cristallise anhydre dans le système cubique et est isomorphe avec l'azotate de baryum. On l'obtient facilement par dissolution du plomb ou de l'oxyde de plomb dans l'acide azotique étendu; l'acide concentré le précipite de ses solutions, à cause de l'accroissement de concentration de l'ion azotate. L'acide azotique fort est donc presque sans action sur le métal, car l'azotate formé joue le rôle de couche protectrice.

Lorsqu'on le chauffe, l'azotate de plomb se décompose en oxyde de plomb, oxygène et peroxyde d'azote :



On se sert de ce fait pour préparer le peroxyde d'azote (p. 390, t. I).

Sulfate de plomb, $PbSO_4$. — C'est un sel blanc, extrêmement peu soluble dans l'eau, qui se forme chaque fois que l'ion plomb et l'ion sulfate se rencontrent dans une solution. Il ressemble beaucoup au sulfate de baryum, mais, à cause de sa grande densité, il se dépose plus vite de ses solutions que celui-ci. Il se dissout facilement dans une solution de tartrate d'ammoniaque sursaturée d'ammoniaque, ce qui permet de le séparer facilement du sulfate de baryum. Cette solubilité tient à la formation d'un acide complexe, le plomb s'unissant à l'anion de l'acide tartrique pour former un anion complexe. C'est un nouveau cas de la formation souvent signalée de composés organométalliques hydroxylés (p. 174 et 260, t. II). Comme la formation de ce produit complexe appauvrit le liquide en ion plomb, il faut que du sulfate de plomb entre en solution pour couvrir les pertes, et ceci se continue jusqu'à ce que, ou bien tout le sulfate de plomb soit dissous, ou bien un équilibre chimique se soit établi entre les différents constituants de la solution et le sel solide.

Le sulfate de plomb existe dans la nature en cristaux rhombiques isomorphes de la barytine et de la célestine; c'est l'*anglésite* ou vitriol de plomb. Ce sel prend aussi naissance comme produit intermédiaire de la transformation du sulfure de plomb en plomb métallique.

La grande insolubilité du sulfate de plomb explique l'emploi du plomb dans la fabrication de l'acide sulfurique, pour revêtir les chambres de réaction et les chaudières de concentration (p. 340, t. I). Le plomb, sous l'influence de l'acide, se recouvre très vite d'une couche solide de sulfate, qui protège le métal sous-jacent.

Dans l'acide sulfurique concentré le sulfate de plomb se dissout notablement, ce qui fait que l'acide sulfurique brut contient presque toujours de fortes quantités de plomb. On ne sait pas encore d'une

manière certaine si cela tient à la formation d'un sulfate acide, $\text{PbH}_2(\text{SO}_4)_2$, ou si l'acide sulfurique comme tel n'est pas un dissolvant du sulfate de plomb. Par dilution avec de l'eau, le sulfate de plomb se reprécipite, car il est encore moins soluble dans l'acide sulfurique étendu que dans l'eau, à cause de la présence de l'ion sulfate.

Le fait qu'on vient de mentionner, savoir que la solubilité d'un sel dans l'eau est d'abord diminuée, puis augmentée par addition de son acide, est assez général. La diminution est un phénomène régulier; elle provient, comme on l'a dit, de la présence de l'anion, qui fait que le produit de solubilité est atteint pour une concentration beaucoup moindre du cation (qui mesure ici la solubilité du sel). L'accroissement de solubilité, souvent constaté dans l'acide très concentré, a d'ordinaire sa cause dans la production d'un nouveau composé soluble d'acide et de sel.

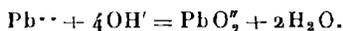
A cause de son insolubilité, on emploie le sulfate de plomb pour séparer l'ion plomb de ses solutions dans l'analyse qualitative et quantitative. Pour ne rien perdre au lavage, on lave d'abord à l'acide sulfurique étendu, qu'on chasse ensuite par l'alcool, dans lequel le sulfate de plomb est bien moins soluble que dans l'eau.

Chromate de plomb. — Lorsque l'ion chromate et l'ion plomb se rencontrent en solution, il se produit un précipité jaune très difficilement soluble dans l'eau, le *chromate de plomb*, PbCrO_4 , qui, à cause de sa vive couleur, est employé en peinture sous le nom de *jaune de chrome*. Mélangé au bleu de Prusse (p. 183, t. II) le jaune de chrome donne une belle couleur verte, qu'on appelle *cinabre vert*. Le chromate de plomb basique a une couleur qui va du rouge jaune au rouge vermillon, et sert aussi en peinture sous le nom d'*orangé de chrome* ou de *rouge de chrome*.

On obtient le même précipité de chromate de plomb normal si l'on emploie pour précipiter le sel de plomb la solution d'un bichromate; il se forme alors de l'ion hydrogène, et la solution prend une réaction acide. Les détails du phénomène sont tout à fait les mêmes que pour la précipitation des sels de baryum par les bichromates (p. 216, t. II). Si l'anion du sel de plomb est celui d'un acide fort, la précipitation dans ces conditions reste incomplète, car la production d'ion hydrogène diminue la concentration de l'ion chromate en faveur de l'ion bichromate, de façon qu'à la fin le produit de solubilité du chromate de plomb n'est plus atteint. Si l'on a employé au contraire le sel de plomb d'un acide faible, par exemple l'acétate de plomb, la précipitation est pratiquement complète, car l'ion hydro-

gène produit se transforme pour la plus grande partie en acide acétique non dissocié.

Le chromate de plomb se dissout dans les bases fortes en un liquide jaune. Comme celui-ci contient l'ion chromate, il faut que l'ion plomb ait presque entièrement disparu, car sans cela une solution ne pourrait se maintenir. En fait, le cation Pb^{++} , sous l'influence de l'ion hydroxyle présent en abondance, s'est transformé en anion PbO_2^- (p. 263, t. II) :



L'explication est manifestement générale; tous les hydrates, qui, comme l'hydrate de plomb, ont aussi bien des propriétés basiques que des propriétés acides, doivent présenter la même réaction : leurs sels insolubles doivent, quel qu'en soit l'acide, se dissoudre dans des alcalis. En fait c'est le cas; c'est ainsi que par exemple les sels insolubles de l'alumine, comme le phosphate, se dissolvent facilement dans la potasse.

Le chromate de plomb, outre son emploi en peinture, sert encore dans les laboratoires comme oxydant dans l'analyse organique élémentaire, au même titre que l'oxyde de cuivre.

L'acétate de plomb, $Pb(C_2O_2H_3)_2 \cdot 3H_2O$ ou sucre de Saturne (à cause de son goût sucré) est de tous les sels de plomb celui qui sert le plus dans l'industrie, car il est soluble, et permet ainsi, lorsqu'il le faut, d'employer l'ion plomb. On l'obtient par action de l'acide acétique brut sur l'oxyde de plomb et purification du sel par cristallisation.

L'acétate de plomb est très facilement soluble dans l'eau; les solutions paraissent d'ordinaire troublées par un précipité blanc; ce précipité consiste en carbonate de plomb, résultant de l'action de l'acide carbonique de l'air sur le sel; cette action est facilitée par la volatilité de l'acide acétique.

Si l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une solution d'acétate de plomb, il se précipite aussitôt du carbonate de plomb sous forme d'un dépôt blanc cristallin. Pourtant la réaction n'est pas complète, et il ne tarde pas à s'établir un équilibre dans la solution entre l'ion plomb restant, l'ion acétate, l'ion carbonate, l'ion hydrogène, et les corps non dissociés résultant de ces ions. Des sels de plomb d'acides forts, par exemple l'azotate de plomb, l'acide carbonique ne précipite pas de carbonate, pas plus qu'il ne précipite du carbonate de l'acétate si l'on a ajouté dès le début une quantité suffisante d'acide acétique.

Les rapports qui ont lieu ici ressemblent beaucoup à ceux qui se

réalisent dans la précipitation des sels de zinc par l'hydrogène sulfuré (p. 236, t. II), seulement ici une concentration beaucoup moindre de l'ion hydrogène suffit pour l'équilibre.

L'oxyde de plomb se dissout abondamment dans une solution d'acétate neutre et forme des sels basiques, dont plusieurs ont été préparés à l'état solide, par exemple le sel $\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3)\text{OH}$. La solution prend le nom d'*extrait de Saturne*, et sert en médecine et, comme réactif, dans les laboratoires. Elle contient des quantités notables d'ion hydroxyle, car elle présente à l'égard des colorants végétaux la réaction basique.

Carbonate de plomb, PbCO_3 . — On l'obtient sous forme d'un précipité blanc dans les solutions où les ions Pb^{++} et CO_3^{--} se rencontrent. Le plomb, comme le magnésium, a une tendance à former des carbonates basiques, mais elle est moins marquée. On rencontre le carbonate normal dans la nature, sous les mêmes formes rhombiques que l'aragonite, avec laquelle il est isomorphe; c'est la *cérusite*.

Le blanc de céruse, la couleur blanche la plus employée, est un mélange de différents carbonates basiques. On obtient le blanc de céruse en faisant agir l'acide carbonique sur l'oxyde de plomb; pour faciliter la réaction on emploie d'ordinaire l'acide acétique comme adjuvant. Dans l'ancien procédé hollandais, on plaçait des lames de plomb enroulées en spirale dans des pots où se trouvait un peu de vinaigre, et l'on recouvrait le tout de fumier, qui en s'oxydant lentement à l'air fournissait l'acide carbonique. Dans ces conditions, les lames de plomb se recouvrent d'une couche de carbonate basique, qu'on détache de temps en temps. Maintenant en général on délaie finement de la litharge avec un peu d'acétate de plomb et d'eau, et l'on y fait passer un courant d'acide carbonique (obtenu par calcination de pierre calcaire). On peut aussi, avec de l'acétate de plomb et de la litharge, préparer une solution d'acétate basique, et décomposer celle-ci par un courant d'acide carbonique. On précipite ainsi du carbonate neutre, pendant que l'acide acétique reste avec un peu d'acétate de plomb. La liqueur est employée pour dissoudre une nouvelle quantité de litharge, et ainsi de suite. Comme on le voit, les deux réactions qui se font ici isolément ont lieu aussi dans le premier procédé, mais elles se font en même temps.

L'acétate de plomb joue ici le rôle d'un catalyseur, car il accélère la combinaison de l'acide carbonique et de l'oxyde de plomb, qui aurait lieu sans lui, mais trop lentement pour les besoins industriels. Dans ce cas, on peut connaître dans une certaine mesure la cause

de l'accélération, car l'acide acétique fait passer l'oxyde de plomb à l'état dissous, où il peut s'unir plus facilement à l'acide carbonique.

En d'autres termes, la vitesse de réaction de l'acide acétique sur l'oxyde de plomb, comme aussi la vitesse de précipitation du carbonate de plomb par l'acide carbonique, sont beaucoup plus grandes que la vitesse de combinaison directe de l'oxyde de plomb et de l'acide carbonique. Il est probable que bien des actions catalytiques peuvent se ramener à des causes de ce genre.

L'essentiel de cette explication est qu'à la place d'une réaction directe il se passe une série de réactions intermédiaires conduisant au même résultat. Si ces réactions intermédiaires se font plus vite que la réaction directe, on a l'explication de l'action accélératrice du corps intermédiaire fonctionnant comme catalyseur. Mais, en négligeant la partie essentielle de cette explication, on s'est souvent habitué à voir une « explication » des accélérations catalytiques dans la simple possibilité de ces réactions intermédiaires, sans songer à la nécessité de démontrer que ces réactions intermédiaires doivent se faire plus vite que la réaction directe, pour que l'effet d'ensemble soit accéléré.

Sulfure de plomb. — Des solutions qui contiennent l'ion plomb, l'hydrogène sulfuré précipite, même en présence d'ion hydrogène (pourvu que celui-ci ne soit pas par trop concentré), du sulfure de plomb brun noir. Un acide concentré empêche la précipitation ou redissout le sulfure précipité. Il s'agit de nouveau d'un de ces équilibres maintes fois signalés, qui ici se caractérise par une insolubilité considérable du sulfure, et, par suite, une insensibilité assez grande à l'égard de l'ion hydrogène.

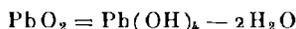
Cette insolubilité est si grande, que la petite teneur en ion plomb dans les sels complexes suffit déjà pour que le produit de solubilité soit dépassé lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Aussi tous les sels de plomb, même les sels complexes, sont-ils précipités par l'hydrogène sulfuré.

L'acide azotique oxyde le sulfure de plomb et le transforme en sulfate.

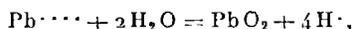
Le sulfure de plomb se rencontre dans la nature sous la forme de cubes réguliers gris d'un éclat métallique. C'est un minéral mou, de grande densité (7,5), qui est très répandu et s'appelle *galène*. La galène est le minerai de plomb le plus important.

Composés du plomb tétravalent. — De même que, pour le cuivre, les sels du type monovalent n'étaient connus qu'à l'état solide, car

L'ion cuivreux se décompose immédiatement en solution, de même il y a une série de composés du plomb qui se rattachent à un ion plomb tétravalent Pb^{++++} , sans qu'un ion de ce genre se rencontre en solution en quantité appréciable. Mais ici la raison de l'instabilité est autre : il faut la chercher dans ce fait, que l'anhydride de l'hydrate tétravalent



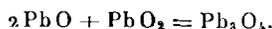
est un composé particulièrement stable et insoluble, qui se forme toujours sous l'action de l'eau là où l'on pourrait attendre l'ion Pb^{++++} tétravalent. Il se produit donc la réaction hydrolytique



c'est-à-dire qu'il se forme du peroxyde de plomb et de l'acide libre.

Le *peroxyde* ou *oxyde puce de plomb*, PbO_2 , est un corps brun, d'éclat presque métallique quand il est cristallisé, pratiquement insoluble dans l'eau, et qui se forme toujours, lorsqu'on soumet des composés du plomb à une action oxydante énergique. On le prépare d'ordinaire par l'action du chlorure de chaux sur le chlorure de plomb en liqueur basique; il s'emploie comme oxydant dans l'industrie chimique en quantités considérables.

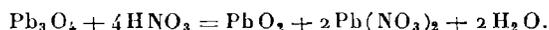
Chauffé avec précaution à l'air, l'oxyde de plomb se suroxyde aussi, mais ne se transforme pas en peroxyde; il donne une combinaison de l'oxyde et du peroxyde :



Le produit est une poudre d'un rouge vif qui est connue depuis très longtemps et utilisée en peinture; on l'appelle *minium*.

C'est du mot *minium* que vient le mot *miniature*, qui désignait un dessin d'ornement sur manuscrit, où l'on employait cette couleur (ou le cinabre, qu'on confondait autrefois avec elle). Maintenant le mot a pris une autre signification, qui ne se rattache plus que vaguement à l'étymologie.

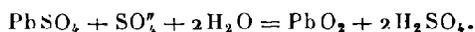
Si l'on traite le minium par des acides étendus qui forment des sels de plomb solubles, par exemple l'acide azotique, de l'azotate de plomb se dissout, et l'oxyde puce reste sous forme d'une poudre brune :



C'est de cette façon qu'autrefois on préparait en général le peroxyde de plomb.

Un autre mode de préparation très important du peroxyde de

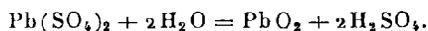
plomb est la transformation des sels de plomb par le courant électrique à l'anode, par exemple du sulfate de plomb dans l'acide sulfurique étendu. Le courant entraîne et décharge l'ion sulfate SO_4^{\prime} , et l'on a la réaction



Suivant les considérations exposées plus haut, on peut admettre qu'il se passe d'abord la réaction

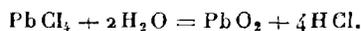


avec formation du sulfate du plomb tétravalent; celui-ci est hydrolysé par l'eau et se décompose en tétrahydrate de plomb et acide sulfurique, ou peroxyde de plomb et acide sulfurique, conformément à l'équation



Ces réactions sont de grande importance pour la préparation des *accumulateurs* électriques, et seront bientôt étudiées plus en détail.

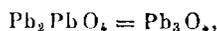
En traitant le peroxyde de plomb par des acides anhydres ou peu hydratés, où par suite l'hydrolyse est impossible, on peut préparer les dérivés salins correspondants. C'est ainsi que le peroxyde de plomb se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique fumant pour former un liquide foncé, d'où l'on extrait par addition de chlorhydrate d'ammoniaque un sel jaune d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$, sel de l'ion plombochlorhydrique bivalent $\text{PbCl}_6^{\prime\prime}$; ce sel, décomposé par l'acide sulfurique concentré, fournit l'acide H_2PbCl_6 , lequel se décompose aussitôt en gaz chlorhydrique et tétrachlorure de plomb, PbCl_4 . Le tétrachlorure se présente comme un liquide jaune, qui ne se solidifie qu'à -15° , et se décompose facilement en bichlorure et chlore. Dissous dans beaucoup d'eau, il subit la dissociation hydrolytique sus-indiquée en acide chlorhydrique et peroxyde de plomb,



Le sulfate et l'acétate du plomb tétravalent peuvent aussi se préparer dans des conditions convenables; ce sont des sels jaunes, qui se colorent en brun par l'eau, avec précipitation de peroxyde.

Le tétrahydrate de plomb hypothétique peut aussi agir comme *acide*, l'hydrogène de l'hydroxyle se dissociant à l'état d'ion. Comme les formules H_4PbO_4 et H_2PbO_3 (premier anhydride) le font voir, on peut dériver du tétrahydrate aussi bien un acide tétrabasique

qu'un acide bibasique. On peut regarder le minium comme le sel de plomb de l'acide tétrabasique, car, si l'on remplace $4H$ par $2Pb$, il vient



formule du minium. Sa décomposition par les acides étendus parle aussi en faveur de cette manière de voir; les acides mettent d'abord en liberté l'acide plombique libre, qui se décompose en eau et anhydride ou peroxyde de plomb.

Un autre composé de l'acide tétrabasique est le composé qu'il donne avec la chaux; pour l'obtenir, on chauffe à l'air un mélange d'oxyde de plomb et de chaux, ce qui donne lieu à une absorption d'oxygène. Chauffé avec de l'acide carbonique, le sel se décompose en carbonate de calcium, oxyde de plomb et oxygène; un chauffage à l'air chasse de nouveau l'acide carbonique, et il se forme de nouveau par absorption d'oxygène du *plombate de calcium*. On a fondé sur ces transformations un procédé de fabrication de l'oxygène pur.

Les métaux alcalins donnent au contraire des sels de l'acide bibasique.

Le peroxyde de plomb se dissout dans une solution de potasse forte, et l'on peut tirer de la solution le sel $K_2PbO_3 + 3H_2O$ cristallisé.

Dans la solution qui renferme un excès de potasse, on peut aussi admettre l'existence de l'ion tétravalent $PbO_4^{''''}$.

L'accumulateur au plomb. — Si l'on place dans l'acide sulfurique étendu deux lames de plomb, dont l'une est recouverte de peroxyde de plomb, on a une chaîne voltaïque efficace, dont la tension atteint 2 volts, et qui peut donner un fort courant. Le phénomène chimique dans cette chaîne consiste en ce que d'un côté le plomb se transforme en sulfate de plomb, comme le zinc dans la pile de Daniell se transforme en sulfate de zinc, avec cette différence qu'ici le sulfate de plomb, à cause de son insolubilité, forme une couche solide sur l'électrode. De l'autre côté, le peroxyde de plomb est ramené du quatrième degré d'oxydation au second, et forme aussi avec l'acide sulfurique présent du sulfate de plomb. La réaction qui fournit l'énergie pour le courant est donc représentée par



Ce que cette pile présente de remarquable, c'est qu'elle se laisse facilement invertir, c'est-à-dire que si l'on fait passer un courant en

sens inverse à travers la pile, d'une part le sulfate est réduit à l'état métallique, d'autre part il est oxydé en peroxyde de plomb (p. 270, t. II). La pile revient donc à son état primitif et peut de nouveau fournir du courant.

Au premier abord cela semble un fait bien indifférent, car, d'après la loi de la conservation de l'énergie, on ne peut redemander à la pile chargée que la quantité d'énergie employée à la charger; on n'a donc de gain en aucun cas, et, si l'on tient compte des pertes inévitables, on a même un déchet inutilisé d'énergie électrique. C'est en effet le cas; mais la possibilité d'accumuler de grandes quantités d'énergie électrique sous un faible poids, et de l'utiliser en temps et par fractions voulus, est un si grand avantage dans la pratique qu'on l'achète volontiers au prix de semblables pertes. Qu'on imagine par exemple une exploitation où l'on emploie de temps en temps de grandes quantités d'énergie électrique, tandis qu'on en use peu dans les intervalles, il faudrait que la dynamo fût assez grande pour fournir les forts courants sans être endommagée, tandis qu'entre temps elle devrait marcher à vide. Si, au contraire, on relie à l'installation un accumulateur électrique, la machine n'aura besoin d'être construite que pour la demande moyenne, non pour la demande maxima, car, en temps de forte demande, c'est l'accumulateur qui fournit l'énergie, tandis qu'en temps de faible demande l'accumulateur emprunte l'énergie à la machine et la tient prête pour la consommation.

Le même effet s'obtiendrait par insertion d'une pile voltaïque capable de fonctionner dans les deux sens, c'est-à-dire capable, d'une part, de fournir du courant, d'autre part d'absorber un courant opposé au moyen d'une réaction chimique inverse. Cette propriété appartient à beaucoup de piles, par exemple à la pile de Daniell, où un courant inverse déposerait du zinc et dissoudrait du cuivre, et reformerait par conséquent du sulfate de cuivre.

Pourtant jusqu'ici l'accumulateur qu'on vient de décrire s'est seul montré viable, car il a la propriété de ne contenir qu'un seul métal. Ceci est rendu possible par la circonstance que le peroxyde de plomb, qui possède la conductibilité métallique, est un oxydant très énergique, tandis que le plomb métallique est un réducteur modéré. Les chaînes à deux métaux, du type de la pile de Daniell, ne peuvent pas échapper à la longue à une diffusion de la solution d'un des métaux (cuivre) vers l'autre (zinc) : alors, au lieu du processus chimique indirect qui fournit le courant, se produit la réaction immédiate, qui ne fournit plus que de la chaleur, de sorte que la pile cesse de travailler.

Un accumulateur au plomb se compose donc de deux feuilles de plomb, recouvertes de sulfate de plomb, et placées dans l'acide sulfurique dilué.

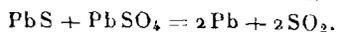
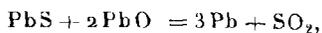
Pour qu'un accumulateur de poids donné puisse emmagasiner le maximum d'énergie électrique, on fait des plaques poreuses de façon que l'acide y ait accès le plus possible. La réunion de cette condition avec celle d'une durée maxima des plaques est le véritable problème de l'accumulateur électrique. On le résout en général en remplissant de plomb spongieux un cadre grillagé en plomb; le plomb spongieux est obtenu par réduction électrique de différents composés du plomb. Une pareille plaque à matière rapportée est alors réunie à une seconde, où le plomb spongieux a été transformé en peroxyde par oxydation électrique. On prépare par exemple des plaques de ce genre en empâtant dans la grille de plomb un mélange épais d'oxyde de plomb et d'acide sulfurique, laissant durcir la pâte, et mettant deux plaques de ce genre dans l'acide sulfurique étendu, puis faisant passer le courant. Alors, d'un côté le sulfate de plomb est réduit à l'état métallique, de l'autre il est transformé en peroxyde. La fin de l'opération se reconnaît à ce qu'il se dégage de l'hydrogène sur une des plaques, de l'oxygène sur la seconde; en même temps la tension nécessaire pour le courant de charge augmente. A ce moment, l'accumulateur est chargé. Si, après décharge, l'accumulateur doit être rechargé, il faut prendre garde d'employer la même plaque que précédemment comme plaque à peroxyde, sans quoi les plaques sont détériorées.

Comme cela ressort de l'équation de réaction indiquée (p. 272, t. II), dans le travail de l'accumulateur il entre en combinaison de l'acide sulfurique, qui est de nouveau libéré à la charge. On a donc, dans la teneur de l'accumulateur en acide sulfurique, une mesure pour l'état de charge, et, comme la densité varie avec la teneur, un aréomètre flottant dans le liquide permet de connaître facilement l'état de charge. Ceci est important, car l'expérience apprend qu'un accumulateur resté longtemps déchargé se détériore, le sulfate de plomb des plaques perdant en partie ses aptitudes réactionnelles.

Métallurgie du plomb. — Pour obtenir le plomb on ne se sert pratiquement que de la *galène*. Celle-ci est d'abord grillée, de façon qu'une partie du soufre s'échappe à l'état de gaz sulfureux, l'autre partie restant dans la masse, car le sulfure de plomb passe à l'état de sulfate.

Le mélange résultant d'oxyde de plomb, de sulfate de plomb et

de sulfure inaltéré, est fondu à l'abri de l'air, ce qui donne lieu aux réactions suivantes :



Dans ce cas particulier, le sulfure de plomb inaltéré agit donc comme réducteur sur les produits oxygénés qui ont pris naissance, et le produit final est du plomb métallique avec du gaz sulfureux.

Le « plomb d'œuvre » obtenu est le plus souvent argentifère et on le traite ultérieurement pour en retirer l'argent; les procédés employés à cet effet seront expliqués à propos de ce métal.



CHAPITRE XXXIV.

MERCURE.

Généralités. — Par ses rapports chimiques, le mercure se rattache principalement au cuivre, car il forme comme lui deux ions élémentaires, un monovalent et un divalent, qui, par bien des particularités, ressemblent à ceux du cuivre. Il partage avec le cadmium la tendance à former des composés halogénés peu dissociés de la série divalente.

Le mercure métallique existe à l'état libre dans la nature, et a attiré depuis longtemps l'attention parce qu'il se trouve à l'état liquide aux températures moyennes. Aux débuts de la chimie, quand la notion expérimentale de l'élément chimique n'était pas encore développée, le mercure passait pour le modèle des propriétés métalliques; ceci se traduisait par l'idée que le mercure était une partie constitutive de tous les métaux. Les efforts corrélatifs pour tirer l'or et l'argent des métaux communs avaient leur point de départ dans l'idée de rendre le mercure « fixe », c'est-à-dire non volatil. Pour ce motif, et à cause de la découverte faite vers le xv^e siècle de l'action médicale énergique des composés du mercure, la chimie du mercure a été connue avant celle de la plupart des autres métaux.

Pendant le développement de la période moderne de la chimie, à la fin du xviii^e siècle, le mercure a de nouveau joué un rôle important. D'abord à cause des propriétés chimiques de l'oxyde de mercure : la possibilité de transformer par chauffage à l'air le métal en son oxyde, et d'effectuer par un chauffage plus énergique la dissociation de cet oxyde en métal et oxygène, a été de la plus grande importance pour la conception exacte des phénomènes d'oxydation (p. 45, t. I). D'autre part, l'introduction de la *cuve à mercure* dans l'étude des gaz a conduit tout de suite à la découverte de toute une série de corps inconnus jusque-là (p. 212, t. I).

Même aujourd'hui, le mercure n'a pas perdu son importance pour le travail scientifique. Son état liquide, son assez grande résistance aux agents chimiques, sa grande densité, etc., lui assurent un emploi incessant dans les appareils physico-chimiques, parmi lesquels, pour ne citer que les plus importants, nous mentionnerons le thermomètre et le baromètre. Comme c'est un métal liquide, et qu'il échappe par suite aux variations que les autres métaux subissent quand on les travaille, il sert comme métal normal dans les appareils électrochimiques, et l'on pourrait citer encore un grand nombre d'autres applications scientifiques.

Le mercure métallique a pour densité 13,595 à 0°. Son coefficient de dilatation thermique jusqu'aux environs du point d'ébullition de l'eau est si près d'être proportionnel à celui des gaz, que le thermomètre à mercure concorde bien avec le thermomètre à gaz dans ce domaine. Le mercure gèle à $-39^{\circ},4$ en une masse solide semblable à l'argent; il présente facilement alors de notables phénomènes de surfusion (p. 139, t. I). A 358° le mercure bout sous la pression atmosphérique; comme dans beaucoup de mesures on a aussi besoin de connaître la tension de vapeur du mercure aux basses températures, on les trouvera dans la table ci-dessous :

°	cm	°	cm
0.....	0,00002	150.....	0,29
20.....	0,00013	200.....	1,82
40.....	0,0007	250.....	7,58
60.....	0,0028	300.....	24,2
80.....	0,0093	350.....	66,3
100.....	0,0280		

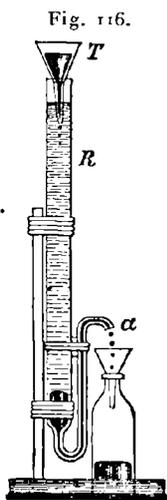
On voit qu'au-dessous de 100° la tension de vapeur est petite, inférieure à 1^{mm} .

A l'air, le mercure se comporte en général comme un métal « noble », c'est-à-dire qu'il ne s'oxyde pas spontanément. Ce n'est pourtant pas le cas en toute rigueur, car, si on le maintient longtemps à environ 300° , il se recouvre lentement de cristaux rouges d'oxyde de mercure. L'eau qui reste en contact avec du mercure prend des propriétés toxiques. On ne sait pas encore au juste si cela provient de la dissolution d'une trace d'oxyde formé, ou de la dissolution du métal dans l'eau (1).

(1) On peut regarder comme hors de doute le fait que le mercure métallique peut se dissoudre comme tel dans l'eau. En effet, tous les gaz se dissolvent dans l'eau; comme le mercure, même à la température ordinaire, a une tension de vapeur, faible il est vrai, mais appréciable, il faut bien que sa vapeur se dissolve dans l'eau. Or

Le *poids de combinaison* du mercure a été établi par l'analyse de l'oxyde et du sulfure. C'est $Hg = 200,0$. La densité de vapeur fournit le poids molaire 200; il est égal au précédent. Le mercure, à cause de son point d'ébullition peu élevé, est le premier métal pour lequel ce rapport remarquable ait été établi (p. 47, t. II).

Le mercure pur ne mouille pas le verre; mais, s'il contient des métaux étrangers à l'état dissous, il se recouvre d'une fine pellicule d'oxyde, qui fait qu'il ne coule plus en gouttes rondes sur le verre et sur d'autres surfaces; on dit « qu'il fait la queue ». C'est là un indice très sensible de la pureté du métal.



Pour purifier le mercure, problème qui se pose constamment dans les laboratoires, on l'agite avec de l'acide sulfurique étendu, auquel on ajoute de temps en temps une goutte d'une solution de bichromate de potassium; puis on le lave avec beaucoup d'eau, et on le chauffe un peu pour le dessécher. De cette façon on peut vite éliminer de grosses impuretés. On fait couler le mercure assez pur par gouttes fines à travers l'appareil de la figure 116, qui est rempli d'une solution acide étendue d'azotate mercurieux (voir plus bas). Ces méthodes reposent sur ce que les oxydants employés oxydent plutôt les métaux étrangers que le mercure; pour arriver au résultat voulu, il faut que le mercure ait une grande surface, en d'autres termes qu'il soit finement divisé.

Ions mercure. — Le mercure forme deux ions élémentaires, l'ion mercurieux Hg^+ et l'ion mercurique Hg^{++} . Le premier se rattache par ses propriétés à l'ion cuivreux et à l'ion argent, le second ne se rattache étroitement à aucun autre métal. On a trouvé que l'ion mercurieux se présente en solution concentrée sous la forme d'un ion double divalent Hg_2^{++} ; en solution étendue sous la forme monovalente Hg^+ ; mais, pour plus de simplicité, et jusqu'à ce que les faits du même ordre aient été élucidés pour les autres ions monovalents des métaux lourds, la notation simple sera employée; d'ailleurs elle n'est en contradiction avec aucun des faits expérimentaux qui vont être traités ici.

il n'y a pas de différence entre une solution de mercure liquide et de mercure gazeux, car dans une solution on n'a affaire qu'à l'état actuel, non aux états antérieurs des constituants.

L'ion *mercureux* se forme lorsqu'on prépare les sels de mercure en présence d'un excès de mercure métallique. Le meilleur dissolvant du mercure est l'acide azotique étendu; il y a dégagement de bioxyde d'azote (p. 386, t. I) et formation de nitrate *mercureux*, à condition qu'on évite de trop grandes concentrations d'acide azotique et une trop grande élévation de température. Si, pour ces motifs, il s'était formé du nitrate *mercurique*, il suffirait d'abandonner longtemps la solution en présence d'un excès de mercure pour la transformer de nouveau en sel *mercureux*. Il se produit alors presque intégralement la transformation

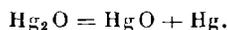


En l'absence de mercure métallique, l'ion *mercureux* s'oxyde au contraire facilement et donne de l'ion *mercurique*,

Les solutions des deux ions ne se distinguent pas à l'œil, car elles sont toutes deux incolores. Au contraire leurs composés de même anion sont en général très inégalement solubles, et c'est là-dessus qu'on base leur distinction.

Les deux ions sont des poisons violents pour les organismes tant inférieurs que supérieurs. Mais, comme l'ion *mercureux* forme avec l'ion chlore, partout présent dans l'organisme, un composé très difficilement soluble, ce qui réduit presque à zéro sa concentration et son action, en fait les empoisonnements par le mercure sont dus pour ainsi dire exclusivement à l'ion *mercurique*.

Composés *mercureux*. — Des solutions des sels *mercureux* les bases précipitent de l'*oxyde mercureux* ou *oxydule de mercure* noir, Hg_2O . L'hydrate *mercureux*, auquel on devrait s'attendre, est si instable, qu'on n'a pas pu en démontrer l'existence avec certitude; il semble qu'il se transforme immédiatement après sa formation en anhydride. L'oxydule de mercure est une poudre noire, instable, qui se transforme lentement à l'obscurité, rapidement au soleil en *oxyde mercurique* et mercure métallique :



Les propriétés basiques de cet oxyde ne sont que faiblement développées, car les sels *mercureux*, pour autant qu'ils sont solubles dans l'eau, subissent l'hydrolyse, avec formation de précipités de sels basiques insolubles. Pour obtenir des solutions limpides, il faut y ajouter un excès d'acide libre.

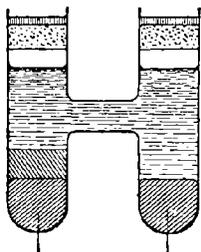
C'est le cas par exemple pour l'azotate *mercureux*, HgNO_3 , qu'on obtient aisément en dissolvant le mercure dans l'acide azotique étendu.

Le sel cristallise à froid des solutions contenant un excès d'acide; mais, si l'on cherche à le dissoudre dans l'eau, il se sépare un précipité blanc d'azotate basique, d'autant plus abondant, pour une quantité de sel donnée, qu'on a mis plus d'eau. Par addition d'acide azotique, on peut de nouveau clarifier la solution, et il y a une concentration déterminée de l'acide azotique, variable avec la température, pour laquelle aucune décomposition du sel n'a plus lieu.

Le **sulfate mercureux**, Hg_2SO_4 , est un sel très difficilement soluble dans l'eau, qui se forme lorsqu'on chauffe du mercure avec de l'acide sulfurique concentré. La moitié de l'acide sulfurique agit alors comme oxydant, et se transforme en acide sulfureux et eau; l'autre moitié de l'acide donne du sulfate mercureux, qui se sépare sous forme d'une poudre blanche, grossièrement cristalline. Si l'on élimine par lavage à l'eau l'acide sulfurique en excès, l'hydrolyse commence après que le gros de l'acide a été enlevé, et le sel prend une couleur foncée.

On emploie le sulfate mercureux comme point de départ pour préparer les autres composés du mercure, et pour la fabrication d'éléments normaux.

Fig. 117.



Ces éléments normaux servent à procurer pour les mesures une valeur constante de la tension électrique. Le plus usité de ces éléments est représenté par la figure 117. Il contient dans un bras du mercure, recouvert de sulfate mercureux, dans l'autre un mélange à 12 pour 100 de cadmium avec du mercure; la place libre est remplie par une solution saturée de sulfate de cadmium, à laquelle on a ajouté un peu de sulfate de cadmium cristallisé. La tension d'un élément de ce genre est 1,0186 volt; si l'on emploie des corps relativement purs, elle est toujours la même à quelques dix-millièmes près, et ne varie que peu avec la température.

Le **chlorure mercureux** ou *protochlorure de mercure*, HgCl , est un sel blanc, extrêmement peu soluble dans l'eau, utilisé depuis longtemps en médecine sous le nom de *calomel*. A cause de sa faible solubilité il ne pénètre que lentement dans l'organisme, et a par suite une action douce; c'est là-dessus que repose son emploi thérapeutique.

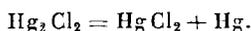
On obtient le calomel en traitant un sel mercureux soluble par l'ion chlore; aussi les sels mercureux sont-ils complètement préci-

pités, non seulement par des solutions de chlorures neutres, mais par l'acide chlorhydrique lui-même. Inversement, les acides n'exercent guère d'action dissolvante sur le calomel. Cette particularité peut se prévoir, car la solubilité dans les acides de sels insolubles dans l'eau repose sur ce que leurs anions peuvent former avec l'hydrogène de l'acide ajouté des composés non dissociés, de sorte que la concentration de l'anion diminue et qu'on tombe au-dessous du produit de solubilité. Mais, dans le cas présent, cela ne peut pas se produire, car l'anion du calomel, l'ion chlore, qui forme un des acides les plus forts, ne peut, même pas par l'addition d'ion hydrogène, être réduit d'une manière notable à l'état non dissocié. Aussi, même par l'addition d'un acide fort, le produit de solubilité d'une solution de calomel reste-t-il très sensiblement le même, et le calomel ne se dissout pas davantage.

Si l'on traite le calomel par une solution concentrée de chlorure de sodium ou d'acide chlorhydrique, on peut pourtant en dissoudre une quantité assez notable; en même temps il se dépose un peu de mercure. Cette réaction sera expliquée à propos du composé iodé, pour lequel elle est bien plus nette.

Le sulfate mercurieux se transforme lui aussi en calomel par addition d'une solution de chlorure de sodium ou d'acide chlorhydrique, car le calomel est beaucoup moins soluble. Pourtant, c'est par sublimation du sulfate mercurieux avec le sel marin qu'on prépare d'ordinaire le calomel, qu'on obtient alors sous forme de masses cristallines semi-transparentes, d'éclat adamantin (à cause de leur indice de réfraction élevé). Comme d'ordinaire il se trouve mélangé de plus ou moins de chlorure mercurique, il faut que le calomel sublimé, avant de servir aux usages médicaux, soit soigneusement épuisé par l'eau, de façon à éliminer le chlorure mercurique, soluble et très toxique.

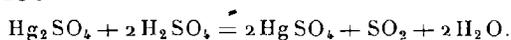
Le calomel se sublime facilement, et l'on a pu il y a longtemps déterminer sa densité de vapeur. Celle-ci donne le poids molaire 235, qui correspond à la formule simple HgCl . Ce résultat était contradictoire avec une hypothèse anciennement adoptée, d'après laquelle les différents éléments ne possèdent qu'une valence bien déterminée : on regardait en effet le mercure comme constamment divalent; la formule doublée Hg_2Cl_2 aurait pu, au contraire, se concilier avec la divalence du mercure, suivant la formule $\text{ClHg} - \text{HgCl}$. Il y a donc eu une vive polémique pour savoir si la vapeur de calomel est homogène ou si elle est décomposée en chlorure mercurique et mercure, conformément à l'équation



On n'a pas réussi jusqu'à présent à résoudre la question en déterminant le nombre d'une façon indubitable.

Le bromure et l'iodeure ressemblent au calomel. Le dernier est une poudre verdâtre qu'on obtient le plus commodément en malaxant ensemble de l'iode et du mercure dans la proportion des poids de combinaison. Il se décompose avec une facilité extrême en iodeure mercurique et mercure libre.

Les sels mercuriques se forment des composés mercureux lorsqu'on soumet ceux-ci à des actions oxydantes. C'est ainsi qu'en dissolvant du mercure dans de l'acide azotique concentré et bouillant, on obtient l'azotate mercurique $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, qu'on retire par évaporation de ses solutions sous la forme de cristaux incolores. De même, le sulfate mercureux, chauffé avec un excès d'acide sulfurique, dégage une nouvelle quantité d'acide sulfureux et se transforme en sel mercurique :



Les sels mercuriques présentent la propriété de l'hydrolyse à un plus haut degré encore que les sels mercureux. Comme ici les sels basiques se distinguent par une couleur jaune, on peut facilement reconnaître le commencement de la décomposition. Si, malgré cela, on peut obtenir un grand nombre de sels mercuriques qui se dissolvent dans l'eau sans indice de décomposition, cela tient à des conditions particulières dont nous allons parler à l'instant.

Les sels mercuriques fournissent, sous l'action des bases solubles, l'oxyde mercurique ou oxyde de mercure, HgO . L'hydrate n'est pas connu; on peut donc encore admettre qu'il se forme d'abord, mais se transforme aussitôt en son anhydride.

L'oxyde de mercure est une poudre jaune, ou rouge, dont la couleur varie avec l'état de division. Précipité à froid de ses solutions salines, il est jaune; précipité à chaud, il semble déjà orangé. On l'obtient sous forme d'une poudre rouge cristalline par calcination ménagée du nitrate mercureux ou mercurique; du peroxyde d'azote et de l'oxygène se dégagent (*cf.* p. 265, t. II), il reste de l'oxyde de mercure, et il est facile d'arriver à la décomposition complète, sans atteindre la température où l'oxyde se décompose en oxygène et métal. Suivant leur degré de subdivision, les différents échantillons d'oxyde de mercure présentent de légères différences de solubilité et d'aptitude aux réactions chimiques. Mais il est hors de doute qu'il s'agit de l'influence de la grandeur des grains, c'est-à-dire d'effets d'énergie superficielle, et non d'un véritable polymorphisme.

Comme on l'a déjà souvent dit, l'oxyde de mercure se forme aussi par union directe de l'oxygène et du mercure, au voisinage de 300°. Mais la réaction est très lente. Il s'établit un état d'équilibre, dépendant de la température, entre le mercure, l'oxygène et l'oxyde de mercure, et selon la température et la pression de l'oxygène on peut orienter la réaction dans un sens ou dans l'autre.

La préparation de l'azotate mercurique a déjà été donnée. L'azotate basique qui s'en sépare sous l'action de l'eau a pour formule $\text{Hg}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, et la solution est limpide.

La même chose est vraie du sulfate mercurique, HgSO_4 . Le sel basique, précipité jaune cristallin qu'on obtient en traitant le sel neutre par l'eau, a une composition correspondante $\text{Hg}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$. On l'emploie en médecine sous le nom de *turbith minéral*.

Dans ces derniers temps, le sulfate mercurique a pris de l'importance en analyse chimique par l'action catalytique qu'il exerce dans l'oxydation des matières organiques par l'acide sulfurique à chaud : on s'en sert aussi dans la préparation industrielle de l'indigo artificiel (transformation par oxydation de la naphthaline en acide phtaléique).

Les composés mercuriques halogénés forment un contrasté frappant avec les composés oxygénés. Ils se dissolvent dans l'eau sans hydrolyse sensible (ceux du moins qui sont solubles) et n'ont rien de l'instabilité des précédents.

L'explication du fait est fournie par la mesure de la conductibilité électrique des solutions de ces substances. Elle se montre très petite, et il s'ensuit que nous avons ici affaire à des sels qui, à l'opposé de l'immense majorité de ces corps, ne sont pas sensiblement dissociés en ions ; aussi ne peuvent-ils présenter les réactions des ions que dans une mesure très limitée.

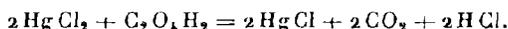
Le plus dissocié relativement est le chlorure, HgCl_2 . Ce composé chloré du mercure est lui aussi connu depuis très longtemps. A cause de ses propriétés très toxiques et de son mode de préparation (par sublimation de sels mercuriques, particulièrement du sulfate, avec du sel marin), il porte le nom de *sublimé corrosif* ou de *sublimé* tout court.

Le chlorure mercurique est un sel incolore, cristallin, moyennement soluble dans l'eau, remarquablement dense (7,2), et dont les solutions se comportent comme des poisons violents à l'égard des organismes tant inférieurs que supérieurs. Aussi l'emploie-t-on en très grande quantité en médecine comme désinfectant, c'est-à-dire pour

tuer les spores des microorganismes nuisibles, et autres emplois de ce genre, qui sont limités seulement par le fait que c'est aussi un poison très violent pour l'organisme humain. A petites doses, il a une action thérapeutique spécifique.

Le chlorure mercurique fond à 265° et bout à 307°, de sorte qu'il est facile à volatiliser et à purifier. Sa densité de vapeur donne le poids molaire 271, correspondant à la formule HgCl₂.

Les solutions de chlorure mercurique sont assez faciles à réduire en calomel. Parmi ces réductions, celle par l'acide oxalique est particulièrement intéressante (p. 498, t. I), car elle n'a lieu avec une vitesse mesurable qu'à la lumière, et reste au contraire pratiquement stationnaire dans l'obscurité. Aussi a-t-on employé cette réaction comme moyen de mesure de l'action chimique de la lumière, ou comme photomètre chimique; elle est représentée par l'équation



Il se forme donc de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique; pour éviter l'action nuisible de ce dernier on se sert à la place d'acide oxalique libre d'un de ses sels, par exemple l'oxalate d'ammoniaque. Mais les indications de ce photomètre sont, elles aussi, purement individuelles (*cf.* p. 187, t. II).

Les bases fortes dissoutes précipitent des solutions l'oxyde mercurique; mais l'étude quantitative fait voir qu'il ne se produit jamais autant d'oxyde qu'il en faudrait pour correspondre à la quantité de base, mais moins. Inversement, l'oxyde mercurique se dissout dans les solutions des chlorures, et il se forme des liqueurs à réaction fortement basique. Ceci provient de ce que la solution du chlorure mercurique ne contient que très peu d'ion mercurique. Si l'on ajoute une base, c'est-à-dire l'ion hydroxyle, il faut d'abord arriver à une concentration déterminée, finie, de ce dernier, avant que le produit de solubilité de l'oxyde de mercure soit atteint et que ce dernier soit précipité. Inversement, si dans une solution aqueuse d'oxyde de mercure (où il faut admettre qu'il y a de l'ion mercurique) on ajoute de l'ion chlore, la plus grande partie de l'ion mercurique présent se transforme en chlorure mercurique non décomposé, et il faut qu'une nouvelle quantité d'oxyde de mercure entre en solution pour que le produit de solubilité soit rétabli. Ceci se reproduit et l'équilibre finit par être atteint; une quantité mesurable d'ion hydroxyle provenant de l'oxyde de mercure se trouve alors dans la solution.

En présence de l'acide sulfurique concentré le chlorure de mercure est extrêmement stable, et, même à chaud, il ne se dégage pas

tracé d'acide chlorhydrique. L'acide azotique concentré n'agit pas davantage, bien qu'il décompose tous les autres chlorures salins avec dégagement de chlore ou de chlorure de nitrosyle. Les deux faits proviennent également de la très faible dissociation électrique du sublimé.

Le chlorure mercurique cristallise avec les chlorures alcalins pour former des composés qui semblent intermédiaires entre les sels doubles ordinaires, dont les constituants sont juxtaposés dans la solution, et les sels complexes, dont les ions sont formés de la réunion d'un sel avec un ion de l'autre. Ceci veut dire qu'une partie des sels est juxtaposée dans la solution, l'autre partie s'est condensée en combinaison complexe, et les rapports de masse des deux parties dépendent de la concentration et de la température.

Cette conception est, en toute rigueur, celle qui convient à tous les sels doubles et complexes, et les deux cas se distinguent seulement par une prédominance marquée d'une des deux alternatives. Dans le cas précité des composés mercuriques, on a l'exemple, assez rare, d'un partage presque égal entre les deux fractions.

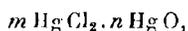
Les sels complexes qu'on peut admettre ici sont les sels alcalins des anions chloromercuriques HgCl_3^- et HgCl_4^{2-} . Les solutions mixtes des deux sels fournissent, selon la concentration et la température, des composés de l'un ou de l'autre type, par exemple KHgCl_3 et K_2HgCl_4 , et il faut par conséquent les regarder comme coexistants dans la solution. Si une circonstance donnée amène le départ de l'un ou de l'autre de ces composés, l'équilibre est rompu dans la solution; le composé se reforme aux dépens des corps présents, et ainsi de suite.

Ces faits sont importants dans l'application du sublimé corrosif à la désinfection. On a constaté que l'action toxique des sels mercuriques est proportionnelle à la concentration de l'ion mercurique présent. Par addition de chlorures alcalins, la concentration de l'ion mercurique est en tout cas diminuée, soit par formation des ions complexes cités plus haut, soit par diminution de la dissociation par suite de l'action de masse de l'ion chlore. L'addition usuelle de chlorure de sodium au sublimé produit donc toujours une diminution de toxicité, à égale teneur en mercure, par rapport à une solution de sublimé pur, et il faut être au courant, le cas échéant, de cette influence, afin d'éviter les erreurs dans la mesure de la puissance désinfectante d'une solution donnée.

On peut reconnaître la formation de l'acide chloromercurique correspondant à ces ions complexes, en traitant du chlorure mercurique

par de l'acide chlorhydrique concentré. Il s'en dissout alors des quantités notables avec dégagement considérable de chaleur, et la solution ne fume plus, elle contient donc beaucoup moins de gaz chlorhydrique. Par refroidissement, la masse se prend en cristaux de formule H Hg Cl_3 .

Le chlorure mercurique s'unit à l'oxyde pour former des composés, des *oxychlorures*, qui répondent à la formule générale



où $m : n$ peut varier de 6 : 1 jusqu'à 1 : 2. On obtient ces différents composés en traitant des quantités variables d'oxyde par plus ou moins de chlorure en solution concentrée, à différentes températures. Les combinaisons les plus riches en oxyde sont rouges, brunes ou noires, quelques-unes aussi violettes; celles qui sont plus riches en chlorure sont plus claires, elles vont jusqu'au jaune pâle. Tandis que les dernières abandonnent du chlorure dans l'eau, les premières ne le font que dans une très faible mesure, de sorte qu'une solution aqueuse de chlorure mercurique perd presque tout son chlorure par agitation avec de l'oxyde de mercure. Cette réaction est employée pour la production d'acide hypochloreux au moyen d'eau de chlore et d'oxyde de mercure.

Bromure mercurique, Hg Br_2 . — C'est un sel blanc peu soluble, qui ressemble beaucoup au chlorure et s'obtient facilement à partir des éléments. Dans toutes ses relations chimiques il se rapproche du chlorure de si près, qu'on pourrait presque répéter mot pour mot la description précédente. Sa dissociation électrolytique est encore plus faible que celle du chlorure, sa tendance à la formation de composés complexes encore plus grande.

L'iodure mercurique, Hg I_2 , est un corps rouge, peu soluble dans l'eau (1 : 120), mais facilement soluble dans l'alcool, d'où il se dépose par évaporation en cristaux rouges quadratiques. La manière la plus simple de l'obtenir est de broyer ensemble du mercure et de l'iode dans le rapport pondéral 4 : 5.

Si l'on chauffe ce corps, il devient jaune au-dessus de 126° , en prenant une autre forme cristalline; conservé à froid, il se transforme de nouveau en la forme rouge. Nous avons donc affaire à un corps énantiotrope, et $126'$ est la température de passage, qui sépare les deux domaines de stabilité (p. 302, t. I).

Cependant, si on laisse se former d'une manière ou d'une autre de l'iodure de mercure solide à basse température, la forme jaune apparaît toujours la première. C'est un des exemples les plus frappants

de la règle souvent signalée, que les formes instables apparaissent les premières. On peut l'observer facilement en précipitant du chlorure mercurique par une solution d'iodure de potassium; il se forme d'abord un précipité jaune clair, qui se transforme en un corps rouge en peu d'instants. La forme jaune est plus durable, si on la produit par précipitation d'une solution alcoolique du sel au moyen de l'eau; par suite de son état de division extrême, elle est jaune très clair, presque blanche. La transformation en la forme stable rouge est très accélérée par la lumière; le vase qui contient le précipité jaune clair, si on l'expose à la lumière, rougit en peu d'instants du côté éclairé.

Par sublimation du sel rouge sa vapeur se condense aussi toujours aux endroits froids d'abord sous la forme jaune. Ceci se passe indifféremment, qu'on produise la vapeur avec du sel rouge ou du sel jaune, indice que cette différence entre les formes solides n'existe plus à l'état gazeux.

L'iodure mercurique est un composé très stable qui est à peine attaqué par les solutions étendues des réactifs ordinaires. Ceci provient de ce qu'il est encore bien moins décomposé en ses ions que le chlorure mercurique. Inversement, il se forme avec une facilité extrême à partir de ses éléments.

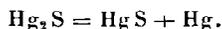
L'iodure mercurique forme avec les iodures des autres métaux des composés complexes très stables, dont il sera parlé plus loin.

La manière d'être du **fluorure de mercure** forme le contraste le plus frappant avec la grande stabilité du chlorure, du bromure et de l'iodure de mercure. L'oxyde de mercure se dissout bien dans un excès d'acide fluorhydrique; mais il suffit d'étendre d'eau la solution pour qu'un sel basique de couleur jaune se dépose, et si l'on traite ce sel par de nouvelles quantités d'eau, il reste finalement de l'oxyde de mercure pur, débarrassé de fluorure. C'est là une manière d'être qui est propre aux sels oxygénés du mercure, et qui montre une différence essentielle entre le fluor et les autres halogènes (p. 283, t. I).

Sulfure de mercure. — Tandis qu'on ne connaît pas de composé sulfuré répondant à l'oxydure de mercure, le composé HgS , qui répond à l'oxyde, est un corps stable facile à former, existant dans la nature et connu depuis longtemps.

Si l'on précipite la solution d'un sel mercurieux par l'hydrogène sulfuré, il se forme aussi un précipité noir; mais celui-ci se comporte à un examen approfondi comme un mélange de sulfure mercurique

et de mercure métallique. On peut admettre que le sulfure mercurieux qui a pris naissance en premier lieu s'est décomposé en ces deux substances :



Le sulfure de mercure s'obtient sous forme d'une poudre noire, lorsqu'on malaxe ensemble ses deux constituants. On l'obtient aussi en précipitant les sels mercuriques par l'hydrogène sulfuré. Il est indifférent que cette précipitation ait lieu en liqueur acide ou basique, car le sulfure de mercure est extrêmement peu soluble, et sa précipitation n'est pas sensiblement influencée par les acides. Il se distingue d'autres sulfures métalliques en ce qu'il n'a pas la moindre tendance à s'oxyder à l'air; c'est une combinaison beaucoup plus stable que le sulfate mercurique qui pourrait prendre naissance.

Le sulfure de mercure existe dans la nature en quantités assez grandes; il forme le plus important minerai de mercure, et s'appelle *cinabre*. Le cinabre pur cristallise dans le système ternaire en masses rouge gris, d'éclat métallique, qui donnent par frottement une belle poussière rouge. C'est la forme cristalline du sulfure de mercure; le produit noir peut être considéré comme amorphe.

Comme cela résulte déjà de l'apparition préalable de la forme noire dans la précipitation du sulfure de mercure, cette forme noire est la moins stable et la forme rouge cristalline la plus stable. Cela résulte aussi du passage spontané de la première à la seconde. Si l'on verse sur le sulfure de mercure noir une solution de sulfure alcalin (où le sulfure de mercure est un peu soluble), il se forme après un certain temps dans la masse noire des taches rouges qui vont sans cesse en augmentant, jusqu'à ce que toute la masse soit devenue rouge, c'est-à-dire ait passé à la forme cristalline.

Le sulfure de mercure noir, en tant que forme moins stable, doit être plus soluble que le sulfure rouge dans tous les dissolvants. Lors donc que le liquide est saturé de sulfure noir, il est sursaturé de sulfure rouge, et, si en un endroit ou en un autre de la solution existe ou se forme une trace du corps rouge, il faut que le sulfure rouge continue à se précipiter. Alors la solution devient non saturée par rapport à la forme noire, elle en redissout une nouvelle quantité, et la précipitation et la dissolution continuent jusqu'à ce que la forme instable ait complètement disparu. Des transformations de ce genre sont donc d'une manière générale activées par les dissolvants, car ceux-ci servent d'intermédiaires, tandis qu'autrement il n'y a que les masses de matière en contact immédiat qui puissent s'influencer.

Le cinabre sert en peinture à cause de sa belle couleur, mais il n'est pas très stable à la lumière. Les deux formes du sulfure de mercure ne sont pas sensiblement solubles dans les acides étendus, l'acide azotique lui-même est sans action. Elles se dissolvent au contraire facilement dans l'eau régale ou dans tous les réactifs qui dégagent du chlore libre. Cela tient à la faible stabilité des sels oxygénés du mercure et à la grande stabilité de ses sels halogénés. On se sert de ce fait en analyse pour séparer le mercure des autres métaux dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus, car tous les autres sulfures de ce groupe sont attaqués par l'acide azotique.

Le sulfure de mercure se dissout abondamment dans les solutions concentrées des sulfures alcalins; lorsqu'on étend d'eau, il se précipite presque intégralement sous la forme noire. Le phénomène tient à la formation d'un thio-sel, c'est-à-dire d'un composé salin où l'oxygène est remplacé par du soufre (*Cf.* p. 501, t. I). A cet égard, le mercure sert de transition pour passer aux métaux du groupe suivant, où cette propriété est générale, et où les composés correspondants sont stables, même aux grandes dilutions. Nous expliquerons là plus à fond les nouveaux rapports chimiques qui apparaissent.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution d'un sel mercurique, il se forme d'abord un précipité blanc, qui par action prolongée de l'hydrogène sulfuré devient jaune, rouge et enfin noir. Ce sont là des combinaisons en rapports variables du sulfure de mercure avec les sels mercuriques présents, qui sont décomposées par l'hydrogène sulfuré et transformées en sulfure pur. C'est là une manière d'être très caractéristique qui peut servir à reconnaître immédiatement le mercure lors de la précipitation par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de mercure se rencontre dans la nature, en partie sous forme de beaux cristaux de cinabre, en partie mélangé à d'autres substances sous forme de cinabre bitumineux. Les deux servent à préparer le mercure par simple grillage; le soufre se transforme en gaz sulfureux, tandis que le mercure métallique se volatilise; par condensation des vapeurs on obtient le mercure brut, qu'on filtre à travers du cuir et qu'on purifie ainsi mécaniquement.

Cyanure de mercure, $\text{Hg}(\text{CN})_2$. — C'est un sel incolore, assez facilement soluble dans l'eau, mais qui ne présente les réactions ni de l'ion cyanogène, ni de l'ion mercurique. La conclusion à tirer de là, c'est qu'il n'est pas dissocié électrolytiquement, et elle est confirmée par le fait que sa solution aqueuse ne conduit pas le courant; d'ailleurs

l'abaissement du point de congélation donne comme poids molaire 252, indiquant aussi l'absence de toute dissociation.

En raison de cette dissociation infinitésimale, le composé se forme partout où les ions cyanogène et mercurique, même en concentration très faible, se rencontrent. C'est ainsi que le bleu de Prusse (p. 183, t. II) est rapidement décomposé par ébullition avec de l'eau et de l'oxyde de mercure, avec dissolution de cyanure de mercure et départ d'oxyde de fer. On se sert aussi de cette réaction pour préparer le cyanure de mercure.

Chauffé à l'état solide, il se décompose en cyanogène gazeux qui s'échappe, et mercure qui distille dans les parties froides de l'appareil. Cette décomposition est un moyen commode d'avoir du cyanogène gazeux (p. 502, t. I). Une partie du cyanogène se dépose toujours ici à l'état polymère, sous forme d'une poudre brune noirâtre, le paracyanogène.

Si l'on mélange la solution de cyanure de mercure avec celle d'un cyanure alcalin, il se produit un dégagement de chaleur assez important, qui indique la formation d'un nouveau composé. On peut aussi obtenir ce dernier à l'état solide; le composé potassique a la formule $K_2Hg(CN)_4$, c'est le sel de potassium d'un ion mercuricyanure $Hg(CN)_4^2-$, qui a même structure que l'ion nickelocyanure (p. 228, t. II).

L'acide correspondant, $H_2Hg(CN)_4$ n'est pas très stable, et se décompose facilement en cyanure de mercure et acide prussique.

Composés complexes du mercure. — Comme on peut déjà le supposer, d'après la faible dissociation des composés halogénés du mercure, ce métal a une grande tendance à former des composés complexes, dont les solutions aqueuses ne contiennent l'ion mercurique qu'en quantité extrêmement faible, et où le mercure forme une partie constitutive d'ions (de sels) plus composés ou complexes.

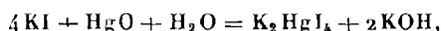
De pareils composés complexes se rencontrent, d'une part, dans les dérivés halogénés; d'autre part, le soufre et l'azote ont eux aussi la faculté de former avec le mercure de multiples composés de ce genre. A cause du grand nombre et de la variété de ces matières, nous ne pouvons prétendre en épuiser ici l'étude, et il doit nous suffire de signaler les types les plus importants.

Les trois halogènes les plus lourds forment d'abord de ces composés complexes, dont la stabilité s'accroît avec le poids de combinaison de l'halogène. Le type le plus important est ici celui de l'ion *mercurihalogenhydrique*, HgA_4 , où A peut désigner un halogène quelconque. Il suffira d'expliquer les relations chimiques dans le cas

du composé iodhydrique, qui est le plus stable, et qui, à cause de l'insolubilité de l'iodure de mercure, offre les phénomènes les plus marqués (p. 282, t. II).

L'iodure de mercure se dissout facilement dans les solutions aqueuses qui contiennent l'ion iode, et d'autant plus abondamment que les solutions sont plus concentrées. Lorsqu'on étend d'eau, l'iodure de mercure se précipite, mais il en reste toujours un peu plus en solution que ce qui correspond au rapport $\text{HgI}_2 : 2\text{I}'$. Les solutions sont colorées en jaune pâle, ne présentent pas les réactions du mercure, et donnent par concentration une partie du sel solide correspondant, par exemple le sel de potassium K_2HgI_4 ; elles contiennent l'anion complexe HgI_4'' .

Par addition d'une base forte à la solution, il ne se précipite pas d'oxyde de mercure; inversement, l'oxyde de mercure se dissout abondamment dans l'iodure de potassium par exemple, et forme une solution dont la réaction est fortement basique. Il se produit alors d'une manière assez complète la réaction



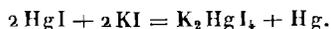
ou, en ions,



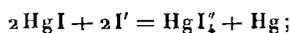
Une pareille solution alcaline d'iodure de mercure sert, sous le nom de *réactif de Nessler*, à reconnaître de petites quantités d'ammoniacque. Cette réaction, qui repose sur la formation d'un nouveau composé complexe, sera expliquée plus loin.

Le brome et le chlore forment des composés complexes du même genre, mais de moindre stabilité.

Certaines contradictions apparentes dans la manière dont le mercure se comporte s'expliquent par la production de composés complexes stables. C'est ainsi qu'on a vu (p. 279, t. II) que l'ion mercurique, au contact du mercure métallique, se transforme en ion mercurieux. Mais, si l'on traite de l'iodure mercurieux par de l'iodure de potassium, inversement du mercure métallique se sépare et la moitié du mercure se dissout à l'état d'iodure mercurique. La réaction est



La réaction des ions est



il ne s'agit donc pas du tout de la formation d'ion mercurique, mais de celle d'un composé complexe (appartenant par son degré d'oxyda-

tion à la série mercurique), et il n'y a donc pas contradiction avec la réaction entre les deux ions du mercure indiquée page 279, t. II.

Une action semblable a lieu entre le bromure de potassium et le bromure mercurieux, et même entre les composés chlorés. Plus la solution d'un chlorure soluble est concentrée, plus elle dissout le calomel, avec séparation de mercure métallique et dissolution de chlorure mercurique non dissocié. Vu l'action physiologique intense de ce dernier sel, la connaissance de cette réaction est importante en médecine.

Le calomel est naturellement dissous bien plus facilement encore par l'iodure de potassium et par tous les liquides renfermant l'ion iode.

Composés ammoniacaux complexes. — Les deux séries de composés du mercure se prêtent à la production de composés complexes avec l'ammoniaque; mais on n'a fait l'étude approfondie que des composés de la série mercurique.

Si l'on fait agir l'ammoniaque libre sur les sels mercurieux, ils noircissent. Il semble que dans cette réaction la base ait précipité de l'oxyde mercurieux; mais les précipités noirs renferment de l'azote et peuvent être regardés comme des sels d'ammonium où deux poids de combinaison d'hydrogène sont remplacés par deux poids de combinaison de mercure. En outre de cette série de composés, il y en a une autre qui se forme simultanément, de sorte que la composition des précipités noirs s'éloigne beaucoup de ce schéma simple. La préparation des sels à l'état isolé est rendue plus difficile par le fait qu'ils sont insolubles et, par suite, non susceptibles de recristallisation.

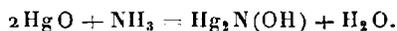
On se sert de cette coloration noire comme d'un réactif de l'ammoniaque; il suffit de placer dans le gaz étudié un morceau de papier imbibé d'azotate mercurieux. Cette réaction est pourtant moins sensible que celle du papier de tournesol.

Les composés complexes ammoniacaux de la série mercurique peuvent eux aussi être envisagés comme des sels ammoniacaux, où l'hydrogène de l'ammoniaque a été remplacé par du mercure, sauf qu'ici un poids de combinaison de mercure, à cause de sa divalence, en remplace deux d'hydrogène. Par cette considération, on obtient d'abord les cations suivants :

Dimercuriammonium.....	Hg ₂ N•
Mercuriammonium.....	HgH ₂ N•
Mercuridiammonium.....	HgH ₆ N ₂ •

Dans l'ion dimercuriammonium tout l'hydrogène de l'ammonium est remplacé par du mercure; dans l'ion mercuriammonium seulement la moitié; le mercuridiammonium enfin correspond à deux poids de combinaison d'ammonium qui ont perdu ensemble deux hydrogènes remplacés par un poids de combinaison de mercure.

L'hydrate correspondant au dimercuriammonium s'obtient lorsqu'on traite de l'oxyde de mercure finement pulvérisé par de l'ammoniaque concentré. Sans changement visible particulier (la couleur s'éclaircit seulement un peu), il se produit la réaction



L'hydrate produit est presque insoluble dans l'eau, décrépite à la chaleur et forme, avec la plupart des acides, des sels également presque insolubles, dont la couleur va du jaune au brun. Parmi ceux-ci, l'iodure est le plus connu, car il forme un précipité brun lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une solution alcaline d'iodomercurate de potassium (p. 291, t. II). Des traces très petites d'ammoniaque peuvent se reconnaître de cette façon, car le liquide se colore en jaune brun, et cette méthode, qui a reçu du nom de son inventeur le nom de *réaction de Nessler*, sert aussi bien à reconnaître qu'à doser de très petites quantités d'ammoniaque, par exemple dans les eaux usuelles. Pour la détermination quantitative, on compare la couleur que fournit une eau donnée avec toute une série de couleurs produites dans les mêmes conditions par des quantités connues d'ammoniaque (sous forme de solutions très étendues de chlorhydrate d'ammoniaque).

Dans les deux autres types, ce sont les composés chlorés qui sont le mieux connus; ils se forment lorsqu'on précipite par l'ammoniaque, dans des conditions variables, des solutions de chlorure mercurique. Si l'on ajoute à froid une solution de sel mercurique à de l'ammoniaque étendu en excès, il se précipite un composé blanc, le chlorure de *mercuriammonium* HgH_2NCl , qui à chaud se sublime avant de fondre, en même temps qu'il se décompose. Le produit de la sublimation est constitué en grande partie par du calomel; un mélange d'azote et d'ammoniaque se dégage; ce dernier noircit en général le calomel :



Ce composé était autrefois utilisé comme médicament et s'appelait *précipité infusible*.

Si l'on fait la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure mercurique

en présence de beaucoup de chlorhydrate d'ammoniaque en solution chaude, on obtient une liqueur claire à chaud, qui laisse déposer à froid de petits cristaux d'un sel blanc, qui est le *chlorure du mercuri-diammonium* et a, par suite, la formule $\text{HgH}_6\text{N}_2\text{Cl}_2$. On peut décomposer cette formule en chlorure mercurique plus ammoniaque, $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3$; mais la nature complexe du composé résulte de ce qu'il ne dégage pas d'ammoniaque avec de la potasse, et n'est décomposé par elle qu'à haute température. Comme le sel fond à chaud en un liquide clair jaunâtre, on l'appelait *précipité fusible* pour le distinguer du chlorure de mercuriammonium, ou précipité infusible.

Outre les composés cités, il y en a encore d'autres appartenant à la série ammoniacale, dont il ne sera pas parlé ici parce qu'on n'en a pas fait une étude assez complète.

Autres composés azotés complexes. — Parmi les autres sels de mercure complexes de la série azotée, il faut citer le mercuronitrite de potassium $\text{K}_2\text{Hg}(\text{NO}_2)_4$, qu'on obtient en dissolvant l'oxyde de mercure dans une solution de nitrite de potassium (ce qui produit un dégagement de chaleur), et supprimant par l'acide acétique la réaction basique résultante. La solution fournit de beaux cristaux d'un sel jaune clair, qui a la composition indiquée plus haut et se dissout facilement dans l'eau. La solution est neutre et ne se décompose pas à l'ébullition, elle ne présente donc pas l'hydrolyse ordinaire des sels mercuriques.

Le mercure entre aussi extrêmement facilement dans des composés organiques, qui contiennent le *groupe imide* NH. Les composés produits ne montrent pas davantage les réactions du mercure, ils contiennent donc celui-ci dans un composé complexe. Comme ils appartiennent à la chimie organique, il suffira de les avoir cités à propos du mercure.

Les composés amidés, qui renferment le groupe NH_2 , présentent aussi des propriétés de ce genre, mais à un bien moindre degré que les composés imidés.

Les composés cyanogénés appartiennent aussi à cette classe; le nécessaire à leur sujet a déjà été dit page 290, t. II.

Composés sulfurés complexes. — La tendance à s'unir que présentent déjà le soufre et le mercure dans le sulfure de mercure, ce composé si stable, se manifeste aussi par la formation de composés complexes lorsqu'on met en présence de composés du mercure les acides oxygénés inférieurs du soufre. C'est ainsi que l'oxyde de mercure se dissout avec grand dégagement de chaleur et apparition

de réaction basique dans les sels neutres alcalins de l'acide sulfureux et de l'acide hyposulfureux; la plupart des autres sels insolubles du mercure sont aussi facilement solubles dans ces sels. La cause est, dans les deux cas, la disparition de l'ion mercurique avec formation d'un composé complexe.

Par dissolution d'oxyde de mercure dans du sulfite de potassium, et par cristallisation, on obtient le composé $K_2Hg(SO_3)_2$, sel de potassium de l'ion mercurisulfite $Hg(SO_3)_2^{2-}$; en même temps, il se forme de la potasse, qui reste dans les eaux mères. L'existence seule de ce sel en solution fortement alcaline démontre qu'il s'agit d'un composé complexe du mercure, car, d'un sel ordinaire, il se précipiterait nécessairement de l'oxyde de mercure. En solution acide la décomposition ne tarde pas à se faire, avec départ de sulfate mercurieux.

La composition du sel solide qu'on obtient par l'action de l'oxyde de mercure sur l'hyposulfite de potassium est moins simple. Il répond à la formule $K_{10}Hg_3(S_2O_3)_8$, et l'on ne sait pas encore si cette formule représente aussi l'anion présent dans la solution, ou s'il s'agit d'un sel double formé d'un sel d'anion plus simple et d'hyposulfite de potassium, par exemple $3K_2Hg(S_2O_3)_2 \cdot 2K_2S_2O_3$.

Ce sel est, lui aussi, très stable en solution basique; en solution acide il laisse déposer du sulfure de mercure, noir si la précipitation est rapide, rouge si elle se fait lentement. La cause de cette différence repose sur des principes connus.

Thermochimie du mercure. — A cause du grand nombre de ses composés peu dissociés, le mercure présente dans ses composés des rapports thermochimiques beaucoup plus variés que ceux des autres métaux. En particulier, la loi de thermoneutralité (p. 293, t. I), qui ne se rapporte rigoureusement qu'à des sels extrêmement dissociés en ions, perd ici toute valeur, et, au lieu de l'équilibre de température qui doit avoir lieu lorsqu'on mélange deux sels neutres, on a des dégagements de chaleur plus ou moins importants, lorsqu'on mélange avec les ions du mercure des ions susceptibles de former avec eux des composés non dissociés.

C'est ainsi que les chaleurs de neutralisation de l'oxyde de mercure par différents acides sont les suivantes :

Acide azotique.....	27 ^b
» chlorhydrique.....	79
» bromhydrique.....	146
» cyanhydrique.....	130
» iodhydrique.....	192

Les quatre premiers nombres sont comparables, car ils se rapportent aux corps dissous; mais le dernier se rapporte à l'iodure de mercure solide, et est par suite trop élevé d'une quantité inconnue, la chaleur de précipitation inconnue (la chaleur de dissolution changée de signe). Les différences des nombres donnent les quantités de chaleur qui se dégagent lorsque les ions correspondants se déplacent. Les trois composés halogénés se dissolvent dans un excès des sels de potassium correspondants avec un dégagement de chaleur faible.

Les chaleurs de formation des composés solides du mercure sont les suivantes :

Oxydule.....	Hg ₂ O	93 ^{ki}
Chlorure mercurieux.....	Hg ₂ Cl ₂	262
Bromure mercurieux.....	Hg ₂ Br ₂	205
Iodure mercurieux.....	Hg ₂ I ₂	119
Oxyde de mercure.....	HgO	87
Chlorure mercurique.....	HgCl ₂	223
Bromure mercurique.....	HgBr ₂	169
Iodure mercurique.....	HgI ₂	102
Sulfure.....	HgS	20

Il est très remarquable que la chaleur de formation de l'oxyde de mercure est 87^{ki}, celle du sulfure au contraire seulement 20^{ki}, alors que le dernier est pourtant incomparablement plus stable que le premier.

CHAPITRE XXXV.

ARGENT.

Généralités. — L'argent appartient, à cause de ses remarquables propriétés et de son existence à l'état natif, à la classe des métaux qui sont le plus anciennement connus. C'est, de plus, un exemple typique de métal « noble », c'est-à-dire de métal qui ne s'oxyde à l'air ni à chaud ni à froid, et qui garde par suite de la manière la plus complète ses propriétés métalliques dans les circonstances les plus variées. Cette résistance, jointe à son bel éclat, sa malléabilité et sa rareté relative, ont assuré à l'argent son emploi pour les objets précieux et la monnaie. Par la propriété qu'ont beaucoup de composés de l'argent, de subir une modification chimique à la lumière, il a trouvé en photographie un emploi industriel extrêmement étendu. Enfin, la grande insolubilité de différents composés de l'argent, et surtout des dérivés halogénés, explique l'emploi de l'argent comme réactif dans le laboratoire, et fait qu'il y est devenu indispensable.

Par ses rapports chimiques, l'argent montre différentes analogies. Il est lié aux métaux alcalins par son ion monovalent; quelques composés de l'argent sont aussi isomorphes des composés correspondants du sodium. L'insolubilité de ses composés halogénés établit une analogie avec les composés cuivreux, mercureux et thalleux; le thallium sert d'intermédiaire entre l'argent et les métaux alcalins.

L'argent est un métal d'une belle couleur blanche, qui fond vers 945°, et se montre indifférent à l'humidité et à l'oxygène de l'air. L'hydrogène sulfuré l'attaque, en le transformant en sulfure d'argent; beaucoup de sulfures organiques et les sulfures métalliques solubles agissent de même. Même à haute température, l'oxygène n'agit pas sur l'argent à la pression ordinaire; mais, si l'on augmente la pression, on dépasse bientôt la pression de dissociation de l'oxyde d'argent, et ce dernier se forme par union directe de l'oxygène et de l'argent.

Outre l'argent blanc à l'état compact, il existe d'autres formes de ce métal. En particulier, lorsque l'argent est précipité de ses solutions à l'état métallique par des réducteurs, il peut, selon les circonstances, prendre une grande variété de couleurs. Il semble qu'en particulier les formes jaunes et brunes de l'argent, qui se séparent par l'action de la lumière sur des mélanges de sels d'argent et de substances organiques (agissant comme réducteurs), soient amorphes; elles sont plus vite attaquées que les formes grises et noires de l'argent, et se transforment aussi en ces dernières sous un grand nombre d'influences catalytiques.

L'argent métallique a de plus la faculté de passer à l'état colloïdal. On obtient cet argent colloïdal par réduction des sels d'argent en solution basique, ou en faisant passer l'arc électrique sous l'eau entre électrodes d'argent; dans ce cas, l'argent commence par se volatiliser, puis il se précipite tout à coup dans l'eau avoisinante en prenant la forme instable d'argent colloïdal. Ces solutions ont une couleur qui va du brun au rouge; les formes de l'argent colloïdal obtenues par voie chimique donnent par évaporation une masse d'éclat métallique, dont la couleur change sous de petites influences, de sorte qu'elle passe par toutes les nuances du jaune, du rouge, du violet et du vert. Malgré leur éclat métallique, ces masses ne se comportent pas comme un métal, car elles ne sont pas conductrices de l'électricité. Elles sont instables et se transforment sous de nombreuses influences catalytiques en argent ordinaire blanc ou gris.

L'argent n'est pas attaqué par les acides étendus, sauf par l'acide azotique qui le dissout facilement avec dégagement d'oxyde azotique et formation d'azotate d'argent. Il se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, avec dégagement d'acide sulfureux et formation de sulfate d'argent. Il est très résistant vis-à-vis des matières basiques; des creusets et des capsules d'argent servent dans les laboratoires pour travailler avec les alcalis caustiques, car ceux-ci n'attaquent pas sensiblement l'argent, même lorsqu'ils sont fondus.

L'argent à l'état pur est un métal mou, tenace, qui se laisse facilement étirer en fil ou étendre en lames très minces par laminage ou battage. Pour les applications, on l'allie avec 10 pour 100 de cuivre, pour le rendre plus dur. Il conduit très bien la chaleur et l'électricité, et vient à cet égard en tête des métaux.

Le poids de combinaison de l'argent est une quantité importante, car, à cause des propriétés analytiques remarquables de ses composés halogénés, un grand nombre d'autres poids de combinaison ont été mesurés au moyen de ces dérivés. Pour déterminer le poids de com-

binaison de l'argent par rapport à l'oxygène on s'est servi du procédé suivant :

Une quantité déterminée de chlorate d'argent est réduite à l'état de chlorure; comme un poids de combinaison de chlorate en contient trois d'oxygène, on a la proportion :

$$\frac{\text{Perte de poids du chlorate}}{\text{Poids du chlorure d'argent}} = \frac{3 \text{ poids de combinaison de l'oxygène}}{\text{poids de combinaison du chlorure d'argent}}$$

Ainsi, dans une expérience, 138^g,789 de chlorate d'argent ont fourni 103^g,980 de chlorure. Comme le triple du poids de combinaison de l'oxygène est dans notre hypothèse (p. 168, t. I) 48,000, on trouve pour le poids de combinaison du chlorure d'argent 143^g,381.

Puis on transforme de l'argent en chlorure d'argent. Si l'on partage le poids de combinaison du chlorure d'argent dans le rapport où, conformément à l'observation, les deux éléments se combinent pour former du chlorure d'argent, on obtient les deux poids de combinaisons individuels.

C'est ainsi que 108^g,579 d'argent fournissent 144^g,207 de chlorure d'argent. On en tire la proportion :

$$\text{Cl} : \text{Ag} = (144,207 - 108,579) : 108,579,$$

où Cl désigne le poids de combinaison du chlore et Ag celui de l'argent, et, par suite,

$$\text{Ag} = 107,93 \quad \text{et} \quad \text{Cl} = 35,45.$$

Ion argent. — L'argent ne forme qu'une sorte d'ions élémentaires, l'ion argent monovalent Ag⁺. En outre, il est susceptible d'entrer dans un grand nombre d'ions composés ou complexes, surtout azotés et sulfurés.

L'ion argent est incolore et se rattache par les propriétés de ses composés aux ions monovalents du cuivre et du mercure. D'un autre côté, il présente des relations d'isomorphisme avec le sodium. C'est l'ion d'une base forte, car les solutions de sels d'argent sont parfaitement neutres, et ne montrent presque aucune hydrolyse, à la différence de sels neutres de la plupart des métaux lourds.

Ceci n'est nullement contredit par le fait que l'ion argent se transforme facilement en métal et que la transformation inverse est difficile, car il s'agit dans les deux cas de relations et de transformations chimiques essentiellement différentes. La chaleur de formation de l'ion argent à partir du métal est fortement négative, il faut une absorption de -106^{kJ} pour que l'argent se transforme en son ion.

Aussi l'argent métallique se régénère-t-il facilement de ses sels; le simple contact d'un corps organique, particulièrement à la lumière, suffit d'ordinaire; ce corps se colore alors en brun ou en noir par suite d'un dépôt d'argent finement divisé.

L'ion argent est un poison violent pour les êtres vivants. Son action est cependant limitée par la présence universelle de l'ion chlore, avec lequel il forme un composé très peu soluble.

Oxyde d'argent. — Les bases solubles précipitent des solutions des sels d'argent, non pas l'hydrate, comme on s'y attendrait, mais son anhydride, l'oxyde d'argent Ag_2O . C'est une poudre brune, assez soluble dans l'eau pour lui donner une réaction basique nettement sensible aux colorants végétaux, et qui s'unit très facilement aux acides pour former des sels. Dans le laboratoire, il sert à retirer l'halogène des composés halogénés dissous, et à le remplacer par de l'oxygène ou de l'hydroxyle. A cet effet, il doit être fraîchement préparé ou gardé sous l'eau, car il s'agglomère en se desséchant, et la réaction cesse d'être complète pour des raisons mécaniques.

A chaud, l'oxyde d'argent se décompose au-dessous du rouge, l'oxygène se dégage, et il reste de l'argent blanc pulvérulent.

Nitrate d'argent, AgNO_3 . — C'est le plus important des sels d'argent solubles. On l'obtient par dissolution de l'argent métallique dans l'acide azotique. Comme l'argent usuel contient du cuivre, on débarrasse le nitrate d'argent du sel de cuivre qui s'est formé en même temps, par évaporation à sec et fusion; l'azotate de cuivre se décompose en oxyde de cuivre, qui reste, et en peroxyde d'azote mélangé d'oxygène qui se dégage, tandis que le nitrate d'argent reste inaltéré; en reprenant par l'eau et filtrant pour séparer l'oxyde de cuivre, on obtient une solution de nitrate d'argent pur.

L'azotate d'argent est très soluble dans l'eau. Il cristallise de ses solutions en cristaux monocliniques anhydres, qui à l'état pur sont incolores et stables, mais au contact de corps organiques se réduisent et noircissent, de même que sous l'action de la lumière. Pour ce motif et à cause de son action sur les albuminoïdes avec qui il forme des combinaisons insolubles, on l'utilise comme caustique en médecine, ce qui lui a valu le nom vulgaire de *Pierre infernale*. Pour cet usage on a coutume de le fondre en baguettes minces. Le point de fusion du sel est très bas, il est voisin de 200° . Le nitrate d'argent se dissout aussi dans l'alcool, surtout dans l'alcool hydraté.

La solution de nitrate d'argent sert dans les laboratoires à reconnaître et à doser les ions halogènes, qui s'unissent à l'ion argent pour

former des composés insolubles. Il sert aussi de point de départ pour la préparation des produits photographiques.

Chlorure d'argent. — Lorsque l'ion chlore et l'ion argent se rencontrent en solution aqueuse, il se sépare aussitôt, à moins que les solutions ne soient extrêmement diluées, un précipité blanc qui se rassemble en flocons par l'agitation et se colore en gris à la lumière. C'est le chlorure d'argent, AgCl . Ce composé existe aussi dans la nature et s'appelle à cause de son aspect extérieur *argent corné*. C'est un corps brunâtre qui peut se couper au couteau.

Le chlorure d'argent est extrêmement peu soluble dans l'eau ; les mesures ont montré qu'à la température ordinaire un litre de solution saturée de chlorure d'argent en renferme 1^{mg}, 5. Il est sensiblement plus soluble dans les solutions concentrées d'autres chlorures ; cela provient probablement de la formation de petites quantités de composés complexes, dont nous trouverons bientôt le type schématique à propos du cyanure d'argent. De plus, le chlorure d'argent se dissout dans l'ammoniaque et les hyposulfites ; la cause est aussi dans ce cas la formation de composés complexes bien connus.

A la lumière, le chlorure d'argent se transforme en un corps gris violet, qui n'est pas de l'argent métallique, car il ne se dissout pas dans l'acide azotique étendu. On a montré récemment qu'il s'agit de la formation d'un sous-chlorure, Ag_2Cl ou Ag_4Cl_2 , qui peut de nouveau être transformé en chlorure par du chlore libre. L'influence de la lumière consiste en une décomposition du chlorure en sous-chlorure et chlore libre ; l'équilibre s'établit quand la concentration du chlore au contact de ces deux substances a atteint une valeur déterminée. Cette valeur est d'autant plus grande que la lumière est plus intense, et devient infiniment petite à l'obscurité. L'intensité lumineuse joue ainsi dans cet équilibre le rôle de la température dans la décomposition du carbonate de calcium par la chaleur.

Si la décomposition se fait dans des conditions où le chlore peut entrer dans d'autres combinaisons, elle est illimitée, et augmente avec l'intensité lumineuse et le temps. C'est là-dessus que repose l'emploi du chlorure d'argent pour la préparation de copies des clichés négatifs. La combinaison du chlore mis en liberté est assurée par la présence constante de corps organiques.

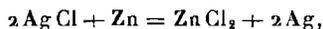
L'action photochimique que subit le chlorure d'argent est plus lente que pour les autres composés halogénés de l'argent. Aussi ne sert-il pas à prendre des photographies directement, car il est trop peu sensible pour cela.

Ce sont les rayons bleus et violets qui exercent l'action chimique la plus grande sur le chlorure d'argent. Mais la présence d'autres matières permet de déplacer notablement le domaine des rayons actifs.

Le chlorure d'argent est la forme sous laquelle on reconnaît et on dose l'ion chlore; l'opération consiste à verser dans la solution en question un excès de nitrate d'argent, à filtrer et à peser le précipité du chlorure d'argent.

Inversement, on peut aussi doser l'argent sous forme de chlorure d'argent. Ce procédé est surtout développé dans les établissements où l'État frappe monnaie, pour la détermination de la teneur en argent des barres d'argent. Il consiste à dissoudre une quantité pesée du métal, et à ajouter une solution de chlorure de sodium de teneur exactement connue en quantité juste suffisante pour qu'il ne se produise plus de précipité. La propriété qu'a le chlorure d'argent de s'agglomérer facilite ce procédé, car on peut éclaircir complètement par agitation une solution qui contient encore un peu d'argent en excès, le chlorure d'argent se rassemblant en flocons qui se déposent en peu d'instant et laissent au-dessus d'eux une liqueur limpide, où l'apparition d'un trouble par addition de chlorure de sodium est facile à reconnaître. Ce procédé est historiquement le premier où l'on ait appliqué la méthode d'analyse volumétrique (p. 223, t. I).

Le chlorure d'argent se recueille dans beaucoup d'analyses chimiques; c'est un composé dans lequel il est facile de transformer les autres composés de l'argent, et qu'il est facile de séparer des autres matières. Mais on a souvent besoin de préparer, au moyen du chlorure d'argent, l'argent métallique, ou d'autres composés de l'argent. Le moyen le plus simple est de recouvrir d'acide étendu le chlorure lavé, et de placer dans la masse une baguette de zinc métallique. Alors on a la réaction



et le chlorure est réduit en argent gris pulvérulent. Celui-ci est débarrassé par lavage du chlorure de zinc, puis il est facile de le dissoudre à l'état d'azotate dans l'acide azotique étendu.

Bromure d'argent, AgBr. — Il ressemble au chlorure, mais est encore beaucoup moins soluble que lui. On l'obtient dans les solutions où les deux ions sont en présence sous forme d'un précipité blanc jaunâtre très fin. Il se décompose à la lumière comme le chlorure d'argent et en suivant les mêmes lois. Il est beaucoup moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure, mais se dissout encore assez facilement dans les hyposulfites.

Le bromure d'argent est le corps le plus important en photographie, car la plupart des plaques employées aujourd'hui en photographie sont faites au bromure. A cet effet, on verse du bromure d'ammonium dans une solution de gélatine incolore, et l'on y ajoute à l'abri de la lumière une solution de nitrate d'argent, en ayant soin que le bromure d'ammonium reste en excès. A cause de la présence de la gélatine, le bromure d'argent est précipité à un état particulièrement fin, presque colloïdal. On chauffe le précipité gélatineux pendant un certain temps, afin que le bromure en grossissant son grain gagne en impressionnabilité, c'est-à-dire en sensibilité à la lumière (¹). Quand le but désiré est atteint, on laisse refroidir la solution jusqu'à ce qu'elle se coagule, et on lave à l'eau pour chasser l'azotate d'ammoniaque qui s'est formé et le bromure d'ammonium en excès. Les masses lavées sont égouttées, liquéfiées par la chaleur, et employées pour recouvrir des plaques de verre; après séchage, les plaques sont prêtes à servir pour la photographie.

Ces plaques au « gélatinobromure » peuvent recevoir une sensibilité extrême, telle qu'un éclaircissement de moins d'un millième de seconde suffise à donner une image dans la chambre noire.

Sur la plaque éclairée on ne voit rien d'abord; il faut la « développer ». Le développement consiste à porter la plaque dans un bain réducteur. On se sert pour cela soit d'une solution de ferrooxalate de potassium (p. 187, t. II), soit de solutions alcalines de différents composés organiques. Ces bains ont la propriété de transformer le bromure d'argent en ion brome et argent métallique; ce dernier se précipite sous forme d'une poudre noire. Or, par l'éclaircissement, la plaque a acquis la propriété que la réduction du bromure d'argent se fait le plus vite et le plus fortement aux endroits qui ont subi le plus fort éclaircissement, et de moins en moins aux endroits qui ont été le moins éclairés. Il se forme donc sur la plaque une image où les places lumineuses contiennent un précipité épais, les places obscures un précipité léger ou pas de précipité. Si, après développement suffisant, on chasse l'excès de bromure d'argent par dissolution dans l'hyposulfite de sodium, on a un négatif, c'est-à-dire une image avec des clairs opaques et des obscurs transparents.

Sur quoi repose la propriété du bromure d'argent éclairé d'être plus

(¹) Cette maturation du bromure d'argent se fait beaucoup plus vite en solution ammoniacale qu'en solution neutre. On ne sait pas encore à quoi elle tient; il s'agit probablement d'un commencement de réduction au sous-bromure sous l'effet de la gélatine, et il est conforme aux lois connues que la réduction soit plus rapide en solution basique qu'en solution neutre ou surtout acide.

rapidement réduit, c'est ce qui est encore en quelque mesure un objet de contestation. La conception de beaucoup la plus vraisemblable est que la lumière commence la réduction du bromure d'argent, qu'il existe donc déjà dans la plaque non développée une image de sous-bromure, invisible seulement à cause de son extrême ténuité. Ceci est confirmé par le fait qu'un traitement au brome libre ou à n'importe quel oxydant fait disparaître l'image « latente », c'est-à-dire détruit sa faculté d'être développée.

Le développement consiste donc à produire au moyen du bain réducteur une liqueur sursaturée d'argent, où le métal se dépose aux endroits où existent déjà des germes d'argent (p. 66, t. II). Ceux-ci sont produits probablement par la réduction facile du sous-bromure au moyen du révélateur.

L'iodure d'argent, AgI , se produit aussi instantanément quand ses ions se rencontrent; c'est de beaucoup la moins soluble des trois combinaisons de l'argent avec les halogènes. C'est une poudre jaune dont l'ammoniaque elle-même ne dissout que des traces, et qui n'est soluble que dans des quantités relativement grandes d'hyposulfite de sodium. Par contre, il se dissout facilement dans le cyanure de potassium. Ceci démontre que la concentration de l'ion argent est comparativement la plus grande dans sa combinaison ammoniacale, qu'elle est moindre dans la combinaison avec l'hyposulfite, moindre encore dans la combinaison cyanogénée.

L'iodure d'argent était autrefois la substance photographique par excellence, et cela aussi bien dans le procédé Daguerre (le premier véritable procédé photographique) que dans le procédé plus récent au collodion, qu'on emploie encore aujourd'hui pour certains usages.

Le procédé de Daguerre repose sur le fait que le « développement » d'une plaque d'iodure d'argent qui a été éclairée se fait avec succès par exposition à la vapeur de mercure (1). Une plaque d'argent ou

(1) Il est instructif de connaître l'histoire de la découverte de ce procédé. Daguerre avait d'abord cherché à utiliser directement le noircissement de l'iodure d'argent à la lumière, et il avait dirigé ses recherches vers la préparation d'une couche assez sensible pour que le noircissement s'y fasse le plus vite possible. Il avait une fois commencé à prendre une vue, mais fut obligé d'abandonner son travail, et comme la plaque n'avait pas encore noirci, il la crut bonne pour une nouvelle expérience et la mit à cet effet dans une armoire obscure. Le lendemain il trouva l'image sur la plaque. Il s'aperçut bientôt qu'une image se produisait chaque fois qu'une plaque éclairée un instant était mise dans l'armoire, mais ne savait pas lequel des objets placés dans cette armoire produisait cet effet. Il éloigna ces objets l'un après l'autre, mais obtenait toujours des images, même une fois l'armoire entièrement vide. D'autres armoires, dans les mêmes conditions, ne fournissaient pas d'image. Finalement, il dé-

de cuivre argenté est soumise à la vapeur d'iode, puis exposée dans la chambre noire, et finalement portée dans la vapeur de mercure. Alors les gouttelettes de mercure se condensent de préférence aux places les plus éclairées, et, si l'on regarde la plaque de telle façon que les endroits restés polis reflètent une surface sombre, alors les endroits mats recouverts de gouttelettes de mercure semblent clairs, les autres obscurs; on obtient ainsi immédiatement un « positif ».

Le fait que la vapeur de mercure se dépose aux endroits éclairés autrement qu'aux endroits non éclairés, est un phénomène qui a été plus tard reconnu général; toute modification d'une surface produit une modification dans la condensation d'une vapeur, modification qui est due apparemment à un changement de la « limite métastable » (p. 140, t. I).

Le *procédé au collodion* consiste à dissoudre un iodure dans du collodion (dissolution de coton-poudre dans l'éther, qui par évaporation du dissolvant abandonne le corps dissous sous forme d'une pellicule vitreuse), à étendre le collodion sur une plaque de verre, et à placer la plaque dans une solution de nitrate d'argent. Il se dépose alors dans la couche de l'iodure d'argent, qui est sensible à la lumière. Ici aussi il faut que l'image soit développée; ceci se fait avec une solution de sulfate ferreux, qui réagit avec dépôt d'argent sur l'iodure d'argent qui imbibe la couche. Ce dépôt n'a pas lieu instantanément, et l'argent va se déposer surtout aux endroits éclairés. La théorie de ce développement est la même que celle du développement des plaques au bromure d'argent, et se fonde sur la manière dont se comportent les germes par rapport à une solution saturée. Après développement, la plaque est traitée par une solution de cyanure de potassium, où l'excès d'iodure d'argent se dissout, tandis que l'argent qui constitue l'image demeure.

Le procédé à l'iodure d'argent a été détrôné dans la plupart des applications par le procédé au bromure, car les plaques au bromure peuvent être préparées aussi longtemps qu'on veut avant l'emploi, et sont de plus beaucoup plus sensibles, tandis que les plaques à l'iodure d'argent doivent s'employer humides. Mais ces dernières donnent des images plus nettes et plus vives, et on les emploie dans les cas où l'on tient surtout à ces qualités; notamment dans la préparation photographique des clichés d'imprimerie.

couvrit quelques gouttes de mercure dans les joints du bois, et une expérience de vérification lui fit voir que l'image se développait lorsqu'on maintenait la plaque au-dessus de mercure métallique.

Le sulfate d'argent, Ag_2SO_4 , est un sel assez peu soluble, qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'argent métallique. Il se dissout mieux dans l'acide sulfurique étendu, avec formation d'un sel acide. Il est isomorphe avec le sulfate de sodium anhydre.

Le carbonate d'argent, Ag_2CO_3 , s'obtient sous forme d'un précipité jaune clair lorsqu'on verse un carbonate soluble dans la solution d'un sel d'argent. L'existence du carbonate normal est une nouvelle preuve que l'hydrate d'argent est une base forte, car les autres métaux lourds ne fournissent guère en solution aqueuse que des carbonates basiques partiellement hydrolysés.

Le sulfure d'argent, Ag_2S , est un précipité brun noir qu'on obtient en traitant par l'hydrogène sulfuré une solution quelconque d'argent. Le sulfure est extrêmement peu soluble, et se forme aussi dans des solutions où l'argent entre comme composé complexe. L'explication en est que les combinaisons complexes elles aussi laissent se séparer les ions du métal, bien qu'ordinairement en concentration extrêmement faible. Pour les sels d'argent, la concentration de l'ion argent ainsi libéré est presque toujours assez grande pour que le très petit produit de solubilité du sulfure d'argent soit dépassé, si l'on ajoute de l'ion soufre à la solution.

On a déjà signalé (p. 297, t. II) la facilité avec laquelle l'argent métallique, sous l'action des corps sulfurés, donne du sulfure d'argent. On s'en sert en analyse pour reconnaître le soufre dans ses composés. On fond ceux-ci avec du carbonate de sodium et du charbon, ce qui forme du sulfure de sodium, et l'on met la masse sur une lame d'argent polie et mouillée. S'il y a du soufre, il se forme une tache brune de sulfure d'argent.

L'acide azotique oxyde facilement le sulfure d'argent et le transforme en sulfate. La même transformation se produit lorsqu'on chauffe avec précaution le sulfure à l'air. On a fondé là-dessus une méthode d'extraction de l'argent du sulfure naturel, l'*argyrite*; le sulfate produit est repris par l'eau.

Cyanure d'argent. — Lorsque l'ion argent et l'ion cyanogène se rencontrent, il se forme un précipité blanc du composé AgCN , qui ressemble au chlorure d'argent, et se dissout facilement dans un excès de cyanure, en formant un composé complexe qui ne présente plus la plupart des réactions de l'argent. La précipitation par l'hydrogène

sulfuré subsiste seule, c'est une conséquence de la très petite solubilité du sulfure d'argent.

Le composé présent dans la solution est le sel de l'ion argentocyanure $\text{Ag}(\text{CN})_2'$, donc, dans le cas du cyanure de potassium, l'argentocyanure de potassium, $\text{KAg}(\text{CN})_2$. On peut facilement extraire de la solution le sel $\text{KAg}(\text{CN})_2$ en cristaux blancs. Comme l'ion $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ est très stable et ne laisse se séparer que très peu d'ion argent, les cyanures sont des dissolvants de tous les sels d'argent, même du sulfure.

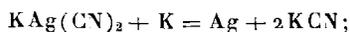
L'argentocyanure de potassium est employé, dans l'industrie, pour déposer de l'argent sur d'autres métaux par voie électrolytique. Les solutions de ce sel ont en effet la précieuse propriété qu'elles fournissent l'argent sous forme d'un dépôt adhérent, alors que par électrolyse des sels d'argent simples le métal se sépare à l'état cristallin. Lorsqu'on met au contact de ces derniers le métal moins noble à argenter, l'argent se dépose aussitôt par un processus chimique; il forme une poussière grise qui ne peut adhérer au métal sous-jacent, ne fût-ce que parce que la surface de celui-ci se dissout au cours du processus chimique.

Dans la solution du sel complexe la concentration de l'ion argent est si petite que cette réaction directe ne se fait pas d'une manière sensible, et que le dépôt d'argent ne commence qu'avec le courant électrique.

Si l'on considère la formule de l'argentocyanure de potassium $\text{KAg}(\text{CN})_2$, on voit que le produit de l'électrolyse devrait être d'une part du potassium, d'autre part l'anion déchargé $\text{Ag}(\text{CN})_2$; au lieu de cela, il apparaît de l'argent à la cathode, et l'anode (en argent) se dissout. Il s'agit dans les deux cas de ce qu'on nomme *réactions secondaires*.

La séparation de l'ion potassium à la cathode nécessiterait une tension bien plus forte que celle de l'ion argent, malgré la très faible concentration de celui-ci. Aussi le courant est-il bien conduit dans l'électrolyte jusqu'à la cathode par l'ion potassium; mais le passage de l'électricité sur la cathode n'a pas lieu par décharge de l'ion potassium, mais bien de l'ion argent.

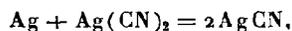
On peut énoncer verbalement ce fait en disant que du potassium se formerait bien, mais se substituerait aussitôt dans le sel présent avec dépôt d'argent, conformément à l'équation



il se forme donc de l'argent et du cyanure de potassium.

À l'anode, l'ion $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ se décharge et agit sur l'argent métal-

lique, suivant l'équation



avec formation de cyanure d'argent. Celui-ci se dissout aussitôt dans l'excès de cyanure de potassium pour former de l'argentocyanure, et la consommation du cyanure de potassium nécessaire pour cela est compensée par celui qui vient d'apparaître à la cathode. Pourtant il est nécessaire d'agiter le bain : sans cela le cyanure de potassium s'accumulerait à la cathode où il empêcherait le dépôt d'argent, tandis qu'à l'anode, par manque de cyanure de potassium, il finirait nécessairement par se déposer sur le métal du cyanure d'argent.

Sels complexes dans la pile voltaïque. — Si l'on construit des piles voltaïques avec de l'argent plongé dans la solution d'un sel d'argent normal, on trouve que l'argent est presque à une extrémité dans la série des tensions, ce qui marque que la formation de l'ion argent est plus difficile que celle des ions de la plupart des autres métaux, et qu'inversement l'ion a une grande propension à se retransformer en métal. C'est ainsi qu'avec le zinc on trouve une tension de 1,57 v., et, même avec le cuivre, on trouve encore une tension de 0,47 (p. 250, t. II). Mais, si l'on remplace à l'électrode d'argent la solution de sel d'argent par une solution de cyanure de potassium, il arrive que, suivant la concentration, l'argent soit rejeté bien au-dessous du cuivre, et même, en solution très concentrée, au-dessous du zinc. Ainsi dans la solution de cyanure de potassium l'argent perd son caractère de métal noble et prend celui d'un métal facilement oxydable. Ceci se manifeste aussi chimiquement, car si l'on agite de l'argent pulvérulent avec une solution de cyanure de potassium, il se dissout assez vite, et la liqueur acidulée donne un précipité de cyanure d'argent blanc.

Des phénomènes semblables se présentent en grand nombre avec des corps qui peuvent former avec l'argent des composés complexes (les autres métaux se comportent tout à fait de même). Pour trouver l'explication, nous allons d'abord présenter un autre exemple, généralement moins marqué, d'écart par rapport à la série des tensions.

On peut former des piles où un des métaux, au lieu d'être entouré de la solution d'un de ses sels, est en contact avec un de ses sels solides. C'est le cas par exemple pour l'accumulateur au plomb, dont une électrode est formée de plomb dans du sulfate de plomb solide (p. 272, t. II). Si l'on étudie la tension de pareilles piles, on trouve que le métal en question a toujours subi un déplacement dans la série des tensions, et toujours sans exception du côté du zinc. C'est ainsi

qu'avec la pile zinc-argent on trouve, si l'on n'a rien changé à l'électrode de zinc :

Zinc-argent dans nitrate	d'argent.....	1,57 v.
» chlorure	»	1,06
» bromure	»	0,93
» iodure	»	0,66

Ainsi la tension diminue de 0,91 v. pour l'iode, et elle est très différente avec les trois sels « insolubles ».

On s'explique ce phénomène en se représentant d'une manière plus précise le passage du courant à travers une pile de ce genre. Du côté de l'argent, c'est de l'argent qui passe de l'état d'ion à l'état métallique. Mais l'ion argent ne peut exister qu'en solution; on doit en conclure que tous les sels ci-dessus, malgré leur apparente insolubilité, sont en réalité dissous. Ce fait a pu se démontrer encore d'une autre manière, car, si l'on agite de l'eau aussi pure que possible avec du chlorure d'argent, sa conductibilité électrique augmente d'une manière mesurable, en d'autres termes, il entre des ions conducteurs en solution, et ce ne peuvent être, étant données les conditions où l'on se trouve, que les ions chlore et argent.

Or le travail nécessaire pour séparer un ion d'une solution ne dépend pas seulement de la nature de l'ion, mais aussi de sa concentration dans la solution, et il est d'autant plus grand que la concentration est plus petite. Inversement, un métal se transforme d'autant plus facilement en ion, que la concentration de ce dernier est plus faible dans la solution où il doit prendre naissance. S'il en est ainsi, il faut que la position de chaque métal se déplace du côté du zinc, si on le met dans une solution qui est moins concentrée par rapport à son ion, et inversement. On doit donc pouvoir construire des piles présentant une certaine force électromotrice simplement en plaçant un seul et même métal dans deux solutions différemment concentrées d'un de ses sels. C'est en réalité ce qui se passe, et les courants ainsi produits agissent toujours de façon que le métal plongé dans la solution la moins étendue se dissolve; sur le métal plongé dans la solution la plus étendue il se dépose inversement du métal. Les courants s'efforcent en d'autres termes d'égaliser les concentrations.

Les différences de tension de l'argent dans le tableau ci-dessus sont donc l'expression des différences de concentration de l'ion argent dans les différents cas, c'est-à-dire des différences de solubilité des composés de l'argent en question. Des trois composés halogénés de l'argent, c'est le chlorure qui est le plus soluble, l'iode qui l'est

le moins; ce résultat concorde parfaitement avec les faits connus par ailleurs.

Si nous essayons maintenant d'appliquer ces considérations au cas de l'argent dans une solution de cyanure de potassium, il semble y avoir contradiction, car l'argent prend sa place exceptionnelle, même dans une solution d'argentocyanure de potassium, dont la teneur en argent peut être très notable. La contradiction disparaît si l'on songe qu'il ne s'agit pas de la concentration absolue de l'argent dans la solution, mais de celle de l'ion argent. C'est celle-là seule qui détermine l'échange chimique entre les électrodes et la solution, et, comme nous savons déjà que la concentration de l'ion argent est très petite en solution complexe, il y a accord parfait.

On peut vérifier ce résultat encore de plus près. On a dit que l'iode d'argent se dissout facilement dans le cyanure de potassium. D'après la théorie du produit de solubilité, cela ne se peut que si dans la solution de cyanure de potassium la concentration de l'ion argent est plus petite que dans la solution aqueuse saturée d'iode d'argent. Mais si ce rapport existe, il faut aussi que la tension de l'argent dans la solution de cyanure de potassium soit plus déplacée vers le zinc que dans la solution d'iode de potassium. C'est ce que l'expérience a fait voir; dans une solution argentique modérément concentrée de cyanure de potassium, l'argent opposé au zinc a donné la tension 0,26 v., tandis qu'avec l'iode d'argent on trouvait 0,66 v.

Sulfocyanate d'argent. — Le sulfocyanate d'argent, AgSCN , ressemble beaucoup au chlorure par son aspect et son insolubilité. Il se forme par réunion de ses ions en solution aqueuse, à l'état de précipité blanc floconneux.

Comme l'ion sulfocyanate peut se reconnaître très facilement à l'aide de l'ion ferrique (p. 178, t. II), on s'en sert pour déterminer l'argent en analyse. A cet effet, on verse dans la solution d'argent un sel ferrique (généralement de l'alun de fer), acidulé par l'acide azotique, puis on laisse couler d'une burette assez de sulfocyanate de potassium titré pour que la coloration rouge du sulfocyanate ferrique apparaisse. La quantité d'argent présente est proportionnelle à la quantité de sulfocyanate employée.

On peut doser de la même manière les ions des halogènes, en versant dans la solution un excès d'une solution d'argent dont on connaît le poids total, et titrant cet excès par le sulfocyanate. Ce procédé s'applique sans difficulté à l'ion brome et à l'ion iode, mais pour l'ion chlore la réaction est un peu confuse, car, à la fin du dosage, la trace

d'ion sulfocyanate en excès se décompose au contact du chlorure d'argent, de sorte que la coloration du fer est très affaiblie. On peut éviter cela, en commençant par filtrer le chlorure d'argent, mais alors le procédé perd beaucoup de sa simplicité.

Composés complexes de l'argent. — Dans les précédentes descriptions des composés de l'argent on a déjà dû parler souvent des composés complexes que l'argent peut former. Comme dans le cas du mercure, ce sont surtout des composés azotés et sulfurés; les halogènes par contre ont bien moins de tendance à former des composés complexes avec l'argent.

Le seul fait qui indique l'existence de telles combinaisons avec les halogènes est que les composés halogénés insolubles de l'argent se dissolvent plus facilement dans les solutions concentrées des sels alcalins correspondants que dans l'eau pure, et que ces solutions ne sont pas précipitées par la potasse. On ne connaît guère de composés bien définis à l'état solide.

Parmi les complexes azotés, on a déjà traité des composés cyanogénés (p. 307, t. II). On peut encore citer les *composés ammoniacaux*. Si l'on mélange d'ammoniaque une solution d'argent, il se forme d'abord un précipité d'oxyde d'argent; mais celui-ci se dissout facilement dans un excès d'ammoniaque, et la solution contient l'ion complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Par évaporation de la solution, on obtient les sels correspondants à l'état solide; on connaît surtout le nitrate $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ en beaux cristaux. Par suite de la formation de cet ion complexe, beaucoup de sels d'argent insolubles se dissolvent en liqueur ammoniacale. Mais, comme ce complexe est aussi dissocié partiellement, quoique très faiblement, en ion argent plus ammoniaque, la solubilité n'est pas illimitée. La solution saturée de bromure d'argent a une concentration qui répond à peu près à celle de l'ion argent dans les solutions des sels argentoammoniacaux; aussi l'action de l'ammoniaque sur le bromure d'argent permet-elle d'observer des équilibres, car la solubilité se montre limitée et est très fortement diminuée par la présence de l'autre ion, l'ion brome. Quant à l'iodure d'argent, sa solubilité est tellement inférieure à la concentration de l'ion argent en solution ammoniacale, que l'ammoniaque en dissout à peine des traces.

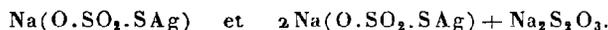
Outre ce complexe, il semble en exister d'autres où les rapports des constituants sont différents, mais on ne connaît encore rien de sûr à leur sujet. En tout cas, celui qu'on a cité est le plus stable.

L'argent remplace aussi très aisément l'hydrogène du groupe *imide*

NH, et forme des complexes correspondants; mais ceux-ci appartiennent en majeure partie à la chimie organique et nous devons les passer sous silence ici. L'hydrogène du groupe *amide* NH₂ peut aussi se remplacer par de l'argent.

La solubilité des composés de l'argent dans les *hyposulfites* tient aussi à la formation de complexes. On peut les regarder comme des hyposulfites où l'hydrogène est remplacé par de l'argent, mais de telle façon que le composé salin résultant ne se décompose pas en ions comme un sel ordinaire, mais reste uni. De cette manière un seul des deux poids de combinaison d'hydrogène de l'acide hyposulfureux est remplacé. Comme on admet que dans l'acide hyposulfureux l'un est présent à l'état d'hydroxyle, l'autre à l'état de sulfhydryle, on peut admettre encore que l'argent remplace l'hydrogène du sulfhydryle, car son affinité pour le soufre est en tous cas beaucoup plus développée que son affinité pour l'oxygène. D'après cela, l'ion argentothiosulfate qui se produit ici aurait la formule AgS.SO₃'.

Des solutions qu'on obtient en saturant les sels d'argent avec de l'hyposulfite de sodium, cristallisent deux sels différents, l'un peu soluble, dont la composition répond à la formule qu'on vient de donner, si l'on remplace l'hydrogène par du sodium, et l'autre plus soluble, qui contient deux fois plus de sodium, et dont la nature n'est pas encore élucidée. Les formules sont



Le caractère complexe de ces composés se manifeste non seulement dans leurs rapports de solubilité, mais par le fait qu'ils ont tous deux une saveur douce marquée, tandis que les composés ordinaires de l'argent ont un goût métallique astringent désagréable.

Ces composés se forment lorsqu'on emploie l'hyposulfite de sodium pour dissoudre des sels d'argent insolubles, ce qui se fait souvent, surtout en photographie. Si l'on veut en retirer l'argent, le plus simple est d'ajouter un sulfure alcalin, ce qui précipite de la solution du sulfure d'argent. La solubilité du sulfure d'argent est si petite, qu'il se précipite complètement en pratique, même des composés complexes.

Le sulfite de sodium se comporte comme l'hyposulfite; on connaît aussi un sel difficilement soluble dans l'eau Na(SO₃)Ag, qui peut être regardé comme le sel de sodium de l'ion argentosulfite.

Métallurgie de l'argent. — La plus grande partie de l'argent se retire du plomb avec lequel il est mélangé dans le traitement de la ga-

lène (p. 274, t. II). Pour séparer les deux métaux on se sert de leur différence d'affinité avec l'oxygène. On fond le plomb argentifère et on l'expose à l'action de l'oxygène de l'air; alors le plomb s'oxyde, son oxyde s'écoule sous forme de « litharge », tandis que l'argent reste. On reconnaît la fin de la séparation à la disparition du revêtement d'oxyde de plomb et à l'apparition de la surface de l'argent, d'éclat métallique; c'est le phénomène de l'« éclair ».

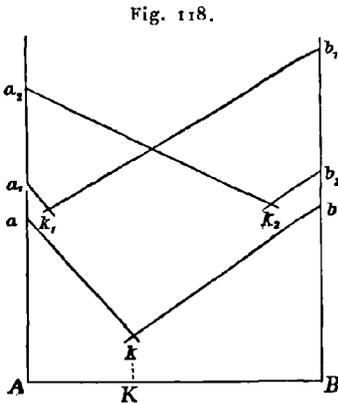
Si le « plomb d'œuvre » ou plomb argentifère est très pauvre en argent, il est plus avantageux de le séparer par cristallisation en plomb pur et alliage riche en argent. Pour cela, on laisse refroidir lentement le plomb d'œuvre fondu. Alors du plomb pur se sépare par cristallisation, et il reste des eaux mères plus riches en argent, exactement comme d'une solution saline l'eau cristallise à l'état de glace et il reste des eaux mères plus riches en sel. En continuant cette séparation, on arrive au moment où de l'argent commence à se séparer en même temps, c'est-à-dire où la solution est saturée d'argent. Alors une séparation ultérieure n'est plus possible par cette voie, et le mélange de plomb et d'argent qui se sépare a même composition que les eaux mères.

On utilise aussi dans le même but la loi de répartition (p. 273, t. I) en fondant le plomb d'œuvre avec du zinc. Les deux métaux ne se mélangent presque pas à l'état liquide; mais l'argent est beaucoup plus soluble dans le zinc que dans le plomb. Le plomb d'œuvre se comporte alors vis-à-vis du zinc comme une solution d'iode dans l'eau vis-à-vis du sulfure de carbone (p. 274, t. I), et l'argent passe en majeure partie dans le zinc. On laisse se solidifier la couche de zinc riche en argent et on l'enlève du plomb désargenté. En chauffant dans un courant de vapeur d'eau le zinc s'oxyde, ou bien, en traitant par les acides étendus, il se dissout, et les deux métaux se trouvent séparés.

Outre ce procédé, il y en a beaucoup d'autres. On grille certains minerais d'argent après avoir ajouté du sel marin; l'argent se transforme alors en chlorure d'argent, qu'on peut extraire avec une solution concentrée de sel marin, avec de l'ammoniaque, du cyanure de potassium ou de l'hyposulfite de sodium. Dans d'autres cas, on peut, par grillage, oxyder le sulfure d'argent et le transformer en sulfate, extraire celui-ci par l'eau bouillante et le déplacer par le cuivre ou le fer métalliques. Différents procédés reposent sur l'emploi du mercure pour réduire et extraire l'argent; on peut enfin facilement précipiter par le courant électrique le métal amené par un moyen ou un autre à l'état de solution aqueuse.

Mélanges eutectiques. — Le fait, indiqué tout à l'heure, qu'il se sépare d'une solution liquide un mélange solide de même composition, n'est pas limité au cas ci-dessus, mais se présente d'une façon générale, chaque fois que deux matières A et B peuvent se mélanger à l'état liquide en toutes proportions.

Pour le faire voir, représentons la composition du mélange liquide le long de la ligne AB (*fig. 118*), en divisant celle-ci dans le rapport des quantités de matières présentes dans la solution; A représente



donc la matière A pure, B la matière B pure, et chaque point intermédiaire un mélange des deux. Perpendiculairement à AB, nous portons les températures où les mélanges correspondants sont en équilibre avec la matière solide. Alors *a* est le point de fusion de substance A, *b* celui de la substance B.

Si l'on ajoute à A pur un peu de B, son point de fusion s'abaisse d'après la règle générale, et cela d'autant plus qu'on a ajouté plus de B. Ce changement est le plus souvent proportionnel

aux quantités ajoutées, de sorte que les températures correspondantes sont représentées par une ligne à peu près droite, *ak*.

La même considération peut exactement s'appliquer à B; il faut aussi que du point *b* une ligne droite descende vers la gauche et représente les températures où le mélange est en équilibre avec la matière B solide, c'est-à-dire les températures de fusion de B en présence du liquide mixte. Les deux lignes se couperont en un point *k*.

Or sur *ak* le liquide est en équilibre avec la matière A solide, sur *bk* il est en équilibre avec la matière B solide. En *k* il est donc en équilibre avec les deux solides, et comme les deux lignes ne se coupent qu'en un point, il n'y a qu'un mélange liquide qui soit en équilibre avec les deux matières solides.

Cela résulte aussi de la loi des phases. Nous avons deux matières, et en un point *k* il y a quatre phases en présence, savoir : le liquide, les deux matières solides et la vapeur (1). Il n'y a donc plus de liberté,

(1) Si l'on néglige la vapeur, on gagne un degré de liberté, c'est-à-dire que le point *k* se déplace (très peu) avec la pression.

et toutes les variables, pression, température et composition, ont une valeur déterminée.

Si donc on laisse refroidir un mélange liquide quelconque, le corps qui se séparera est celui qui est en excès par rapport à la composition représentée au point k . Ceci se continue avec abaissement de température tant que le point k n'est pas atteint. Ici les deux matières se séparent ensemble, et en proportions telles que le point de fusion et la composition du liquide ne changent pas. Une solution correspondant au point k se comporte donc comme une matière unique, elle présente un point de fusion constant, bien que ce soit un mélange. Cela rappelle beaucoup le cas des acides à point d'ébullition constant (p. 217, t. I).

On appelle un pareil mélange, à point de fusion constant, *mélange eutectique*, et le point k *point eutectique*. Le point de fusion d'un mélange eutectique est nécessairement toujours inférieur à celui de ses constituants, et cela d'autant plus que les points de fusion des deux matières pures sont plus rapprochés. La figure 118, où l'on a représenté différents cas possibles, fait clairement voir ces relations.



CHAPITRE XXXVI.

THALLIUM.

Généralités. — Le thallium occupe une place intermédiaire remarquable entre différents autres métaux. Par ses propriétés physiques à l'état libre cet élément se rattache au plomb, car il est comme lui mou, ductile et de grande densité. Son hydrate, facilement soluble dans l'eau, le rapproche des métaux alcalins, dont il est isomorphe dans différents composés. Par l'insolubilité de ses composés halogénés, il est voisin de l'argent, du cuivre et du mercure, et, par une autre série de composés, il montre des analogies avec les éléments trivalents fer et aluminium.

Le thallium a été découvert à l'aide du spectroscope ; tous ses composés, chauffés dans la flamme d'un bec Bunsen, se volatilisent rapidement en donnant à la flamme une coloration verte qui fournit, dans l'analyse spectrale, une raie verte unique brillante.

Le thallium est peu abondant dans la nature, mais, comme tous les éléments qu'on peut reconnaître à l'état de traces, il s'est montré pourtant assez répandu. On l'obtient comme sous-produit de la fabrication de l'acide sulfurique, dans les boues des usines qui travaillent des pyrites thallifères. Il accompagne aussi le zinc dans les lessives de zinc, d'où on pourrait l'extraire en grandes quantités si le besoin s'en faisait sentir.

Le thallium métallique est, comme on l'a déjà dit, très semblable au plomb. Il est encore plus mou. Sa densité est 11,9 ; il fond à 290°. Il laisse sur le papier une marque grise que l'oxydation ne tarde pas à faire disparaître. A l'air les surfaces fraîches du métal, qui sont presque d'un blanc d'argent, ternissent vite par oxydation. Dans la série des tensions il se place entre le cadmium et le fer, c'est donc un métal qui chasse facilement l'hydrogène des acides étendus. En fait, il se dissout dans les acides étendus qui ne forment pas des sels insolubles, par exemple l'acide sulfurique et l'acide azotique, et

il est précipité de ses solutions à l'état métallique par le zinc et le cadmium.

Le thallium forme deux sortes d'ions élémentaires, l'ion thalleux monovalent Tl^+ et l'ion thallique trivalent Tl^{+++} . Le premier explique l'analogie du thallium avec les métaux alcalins, le second son analogie avec l'aluminium.

Les sels thalleux se forment avec dégagement d'hydrogène lorsqu'on dissout le métal dans les acides étendus. La dissolution dans l'acide azotique, qui s'accompagne de la réduction de ce dernier (l'acide très dilué donne de l'hydrogène), conduit aussi au nitrate thalleux. Par contre, on peut transformer par le chlore libre les composés thalleux en composés thalliques.

L'ion thalleux est incolore, toxique comme celui du plomb, et se laisse reconnaître par la formation de différents sels insolubles, particulièrement d'un iodure jaune. Les hydrates et les carbonates alcalins ne le précipitent pas, ce qui le distingue des ions de tous les autres métaux lourds. Sa chaleur de formation est presque nulle (7^{kj}).

L'hydrate thalleux, $TlOH$, s'obtient par décomposition du sulfate thalleux au moyen de la baryte, sous forme d'une solution à réaction fortement basique, qui est dissociée au même degré que les hydrates alcalins en ion thalleux et hydroxyle, et présente par suite les mêmes propriétés basiques. Elle bleuit le papier de tournesol rouge, brunit le curcuma et rend la peau des mains glissante. Par concentration on obtient l'hydrate cristallisé avec H_2O , de couleur jaunâtre, qui, contrairement aux hydrates des métaux alcalins, perd très facilement les éléments de l'eau et se transforme en oxyde thalleux ou oxydure de thallium Tl_2O , brun noir. La déshydratation a déjà lieu à la température de l'eau bouillante, de sorte que la solution de l'hydrate laisse apparaître, pendant la concentration, des traces brunes sur les bords du vase, traces qui disparaissent instantanément lorsque l'on agite le liquide de façon à les recouvrir.

Le sulfate thalleux, Tl_2SO_4 , cristallise anhydre dans le système rhombique, comme le sulfate de potassium dont il est isomorphe. Il est assez soluble dans l'eau. Il forme aussi, avec les sulfates des métaux trivalents, des sels doubles qui cristallisent dans le système cubique et se rattachent complètement aux aluns des métaux alcalins. Il peut former de même, avec les sulfates divalents de la série des vitriols, les sels doubles monocliniques correspondants.

Le **nitrate thalleux**, $TlNO_3$, cristallise également anhydre, est soluble dans à peu près dix fois son poids d'eau à la température ordinaire et fond à 205° . En le mélangeant à d'autres nitrates on peut obtenir des masses fondant à température relativement basse, qui peuvent servir comme liquides de grande densité. (Le nitrate thalleux solide a pour densité 5,8.)

Le **carbonate thalleux**, Tl_2CO_3 , est un sel anhydre, soluble dans vingt fois son poids d'eau, avec formation d'un liquide basique. Le sel est plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, mais le carbonate acide n'est pas connu avec certitude à l'état solide.

Les *phosphates* et *borates* de l'ion thalleux sont également solubles dans l'eau, ce qui est une nouvelle analogie entre le thallium et les métaux alcalins.

Le **sulfure thalleux** ou **sous-sulfure de thallium**, Tl_2S , est un précipité brun noir, qui se forme sous l'action de l'hydrogène sulfuré dans les solutions neutres de sels thalleux, mais non en solution acide. La solubilité et les conditions de précipitation rappellent le cas du sulfure de zinc, pourtant le sulfure thalleux semble être encore un peu plus soluble. Aussi le sulfure précipité se redissout-il dans les acides étendus.

Chlorure thalleux. — Par ses composés halogénés, le thallium se rapproche surtout de l'argent, car ces matières sont des poudres blanches ou jaunes, insolubles, faiblement sensibles à la lumière; leur solubilité décroît aussi lorsque le poids de combinaison de l'halogène augmente.

Le chlorure thalleux ou sous-chlorure de thallium, $TlCl$, est un précipité blanc, noircissant lentement à la lumière, qu'on obtient lorsque les deux ions du sel se rencontrent en solution. Il se dissout dans environ 300 fois son poids d'eau.

Il est insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'hyposulfite de sodium avec formation d'un composé complexe. Il n'a aucune tendance à former des composés complexes avec les chlorures solubles; aussi les solutions aqueuses du sel sont-elles précipitées par addition d'un chlorure ou d'acide chlorhydrique, à cause de l'augmentation de l'ion chlore. Traité par le chlore au sein de l'eau, il se transforme en chlorure thallique soluble.

Le **bromure thalleux** ou **sous-bromure de thallium** est un précipité blanc jaunâtre, dont la solubilité est beaucoup plus faible que celle du chlorure, mais qui lui ressemble par ailleurs.

L'**iodure thalleux** est aussi précipité, même en solution très étendue, chaque fois que ses ions se rencontrent; c'est un précipité jaune qui se dissout dans 15 000 fois son poids d'eau; il est encore moins soluble dans l'iodure de potassium, pour les raisons que l'on connaît. On se sert de l'iodure pour reconnaître et séparer le thallium. Il n'est pas sensiblement plus soluble dans les acides étendus que dans l'eau pure, car c'est un sel de l'acide iodhydrique qui est un acide fort (p. 12, t. II).

Le **fluorure de thallium**, à l'opposé des autres composés halogénés, est un sel facilement soluble.

L'**ion thallique** trivalent est légèrement coloré en jaune et ne se forme aux dépens de l'ion thalleux que sous l'action d'oxydants assez forts, comme le chlore ou le permanganate. Inversement, il est facile à réduire en ion thalleux.

L'**hydrate thallique** s'obtient sous la forme d'un précipité brun, semblable à l'oxyde de fer, lorsqu'on ajoute des bases solubles à un sel thallique. Par dessiccation, il prend la composition $TlO(OH)$; le précipité fraîchement préparé est probablement $Tl(OH)_3$. A chaud, l'hydrate perd de l'eau et facilement aussi de l'oxygène, en se transformant en oxyde thalleux. L'oxyde thallique Tl_2O_3 s'obtient lorsqu'on soumet à l'électrolyse les sels thalleux; il se sépare à l'anode sous forme d'un dépôt noir, mais il est difficile de l'obtenir avec une composition fixe.

L'hydrate thallique est une base très faible; ses sels éprouvent en solution aqueuse une forte hydrolyse, et aux grandes dilutions presque tout l'hydrate se sépare, l'acide restant en solution. Le plus stable est le chlorure qu'on obtient en faisant agir le chlore libre sur les solutions du sous-chlorure. Le bromure est déjà moins stable, et si l'on cherche à préparer l'iodure on n'obtient qu'un mélange de sous-iodure et d'iode libre.

Le **sulfate thallique**, $Tl_2(SO_4)_3$, peut former des aluns avec les sulfates alcalins. Le sel double formé de sulfate thalleux et de sulfate thallique, qui devrait aussi être un alun, a pourtant une autre forme et une autre teneur en eau; sa formule est $Tl.Tl(SO_4)_2.6H_2O$, où le premier Tl désigne le thallium monovalent, et le second le thallium trivalent.

Le poids de combinaison du thallium est $Tl = 204,1$.



CHAPITRE XXXVII.

BISMUTH.

Généralités. — Analytiquement, le bismuth se rattache aux métaux du groupe du cuivre, car il forme un sulfure insoluble aussi bien dans les acides étendus que dans les sulfures alcalins. Mais, par ses affinités chimiques, il se rapproche tellement de l'antimoine et de l'arsenic, qui appartiennent au dernier groupe, qu'il est nécessaire de l'étudier en même temps qu'eux et qu'il convient de le placer comme transition entre les deux groupes. Parmi les éléments du dernier groupe, c'est lui qui a le poids de combinaison le plus élevé; conformément à la règle générale, les propriétés basiques sont donc plus développées chez lui que chez ses voisins, qui, en même temps que leur poids de combinaison diminue, perdent vite le caractère métallique et la faculté de former des oxydes basiques, et finissent par conduire au phosphore et à l'azote, éléments non métalliques, où inversement les propriétés acides sont pleinement développées.

Le *bismuth métallique* est un métal blanc, un peu rougeâtre, de structure nettement cristalline, cassant, non ductile, et pulvérisable sous le marteau. Il fond déjà à 270°, et au blanc vif il se volatilise en une vapeur dont la densité conduit au poids molaire 209, identique au poids de combinaison. Il n'est pas altéré par l'air et résiste aussi à l'action à l'eau. Les acides étendus ne l'attaquent pas; sa place dans la série des tensions est intermédiaire entre le cuivre et l'argent; il se rapproche donc déjà des métaux nobles. Aussi le trouve-t-on fréquemment dans la nature à l'état natif; il se rencontre aussi en combinaison avec le soufre (*bismuthine*). L'acide azotique dissout facilement le bismuth avec dégagement de bioxyde d'azote.

Le bismuth s'allie facilement à d'autres métaux, et, conformément à la loi générale, il y a abaissement du point de fusion. Par addition

de plomb, d'étain et de cadmium, on obtient des alliages qui fondent déjà au-dessous de 100°, par conséquent dans l'eau bouillante.

Le poids de combinaison du bismuth a été déterminé par pesée du métal et de l'oxyde qu'il fournit. Il n'est pas connu en toute certitude, et l'on admettra que

$$\text{Bi} = 208,5.$$

Ion bismuth. — Le bismuth forme une sorte d'ion élémentaire, l'ion bismuth trivalent Bi^{+++} . C'est presque le seul ion dérivant du bismuth, car la tendance de ce métal à former des ions complexes est petite, et l'on ne connaît guère que quelques ions sulfurés ou organiques qui contiennent du bismuth.

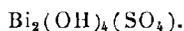
L'ion bismuth est incolore et forme avec l'hydroxyle une base extrêmement faible. Aussi le phénomène de l'hydrolyse est-il si marqué avec les sels de bismuth, qu'on peut le regarder comme un caractère analytique. Comme les composés basiques qui se forment dans ce cas sont difficilement solubles dans l'eau, les sels de bismuth sont précipités par simple addition d'eau; l'addition d'acide redissout le précipité.

Le sel de bismuth le plus connu est l'azotate, qui s'obtient sous forme de cristaux hydratés de formule $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, lorsqu'on fait cristalliser la solution du bismuth dans l'acide azotique. Ces cristaux, lorsqu'on les recouvre d'eau, abandonnent une poudre cristalline, d'un blanc de neige, d'azotate basique, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, qui s'emploie en médecine sous le nom de *sous-nitrate de bismuth*. L'acide azotique qui s'est séparé entre en solution et fait qu'une autre partie du sel de bismuth reste à l'état dissous. Il y a donc dans la solution, au point de vue de la précipitation du sel basique, un équilibre chimique caractérisé par ce fait que l'ion hydrogène de l'acide libre diminue suffisamment la concentration de l'hydroxyle de l'eau pour que le produit de solubilité du sel basique soit atteint.

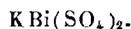
Les bases solubles en excès précipitent l'*hydrate de bismuth*, $\text{Bi}(\text{OH})_3$. C'est un précipité blanc insoluble dans l'ammoniaque et dans la potasse. Le premier fait tient au très faible développement de ses propriétés basiques; le second montre qu'il n'est pas non plus capable de laisser se séparer une quantité appréciable d'ion hydrogène et de former un anion oxygéné, comme le font beaucoup d'autres bases faibles.

A chaud, l'hydrate perd de l'eau et se transforme en oxyde de bismuth, Bi_2O_3 , poudre jaune qui devient rouge brune à haute température, fond, et se prend par refroidissement en une masse cristalline.

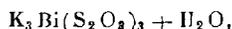
Le *sulfate de bismuth*, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, s'obtient à l'état impur en chauffant du bismuth avec de l'acide sulfurique concentré; traité par l'eau il se transforme en sulfate basique insoluble,



Il forme avec le sulfate de potassium un sel double bien caractérisé,



Si l'on ajoute de l'*hyposulfite* de sodium à des sels de bismuth, il se forme un liquide clair qui se décompose lentement avec dépôt de sulfure de bismuth. Il contient le sel de sodium d'un ion complexe bismuth-hyposulfite, car, par addition d'un sel de potassium, il se précipite un sel très difficilement soluble dans l'alcool,



qui est le sel de potassium de l'ion indiqué. On a proposé d'employer ce précipité, qui est de couleur jaune, à la détermination et à la séparation du potassium.

Chlorure de bismuth, BiCl_3 . — Ce sel se forme très facilement par l'action du chlore libre sur le bismuth, avec un notable dégagement de chaleur. C'est un corps blanc, mou, pourtant cristallisé, qui, en présence d'un excès de bismuth, prend une couleur très foncée; c'est là un indice de la formation d'un chlorure inférieur, peut-être BiCl , mais on n'a préparé à l'état pur aucun composé de ce genre. Au contact de l'eau le chlorure laisse se déposer tout de suite un précipité blanc de neige d'un chlorure basique, ou plutôt de l'anhydride de ce dernier, l'*oxychlorure de bismuth*, BiOCl . Ce corps a une certaine ressemblance avec les chlorures monovalents de l'argent et du mercure, aussi bien par son aspect extérieur et son insolubilité, que par sa propriété de devenir gris à la lumière. On peut représenter schématiquement cette analogie en admettant que dans ce composé et les composés semblables du bismuth intervient un ion monovalent BiO , qu'on a appelé *bismuthyle*. Mais ce n'est là qu'une hypothèse formelle, car on n'a encore aucune preuve de l'existence effective d'un ion semblable dans la solution.

L'*oxychlorure de bismuth*, BiOCl , est si peu soluble dans l'eau qu'on peut s'en servir pour la séparation du bismuth. Il suffit pour cela d'introduire dans la solution de l'ion chlore, sous quelque forme que ce soit, et d'étendre. La dilution doit être poussée d'autant plus

loin que la liqueur était d'abord plus acide; il est donc bon, si l'on veut employer le procédé, d'éliminer l'excès d'acide par une base quelconque.

Le *bromure de bismuth* ressemble beaucoup au chlorure. Il forme aussi un *oxybromure* blanc très peu soluble.

L'*iodure de bismuth* s'obtient en partant des éléments ou en précipitant un sel de bismuth par un grand excès d'iodure de potassium. C'est un corps noir rougeâtre, cristallin, que l'eau décompose beaucoup plus lentement que les autres composés halogénés. Avec beaucoup d'eau on obtient l'*oxyiodure*, belle poudre rouge.

L'iodure de bismuth se dissout dans l'acide iodhydrique, et forme l'acide bismuthiodhydrique, $\text{HBiI}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Avec les iodures des métaux alcalins on obtient les sels de cet acide, parmi lesquels le sel de potassium, KBiI_4 , est connu sous forme de lamelles rouge rubis. L'ion complexe bismuthiodure, BiI_4^- , est pourtant assez peu stable et un excès d'eau le décompose en oxyiodure de bismuth et acide iodhydrique libre.

Sulfure de bismuth, Bi_2S_3 . — C'est un précipité brun noir qu'on obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution d'un sel de bismuth. On le prépare à l'état cristallin en fondant du bismuth métallique avec un peu de soufre; le sulfure de bismuth qui s'est formé se dissout dans le métal et il se sépare en druses par refroidissement. Il se rencontre dans la nature sous forme de *bismuthine*, et on le traite par grillage et réduction au charbon pour en extraire le bismuth.

Le sulfure de bismuth est insoluble dans les acides étendus, mais soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Il n'est pas sensiblement soluble dans les sulfures alcalins, à la différence des sulfures des métaux voisins, l'antimoine et l'arsenic. Par contre on peut, en faisant fondre du sulfure de bismuth avec des sulfures alcalins, obtenir des composés bien cristallisés, d'éclat métallique, KBiS_2 et NaBiS_2 , mais s'oxydant rapidement à l'air.

Autres composés. — Il a été dit plus haut qu'un sous-chlorure de bismuth existe probablement, mais n'est pas connu à l'état de pureté. On a aussi indiqué l'existence d'un oxyde inférieur BiO . Il s'obtient sous forme d'une poudre brun foncé en traitant avec précaution l'hydrate de bismuth par des réducteurs ou en chauffant l'oxalate basique de bismuth.

Un oxyde supérieur de bismuth, le *pentoxyde de bismuth*, Bi_2O_5 , s'obtient en traitant l'hydrate par des oxydants énergiques. En fondant à l'air un mélange d'oxyde de bismuth et de potasse ou de soude, on l'oxyde également et l'on obtient une masse brune, qui, traitée par l'eau, abandonne le pentoxyde de bismuth mêlé d'alcali. La masse brune contient peut-être le sel alcalin d'un acide bismuthique ; mais on ne peut obtenir ces sels en solution aqueuse : ils sont tout de suite hydrolysés. Le pentoxyde de bismuth est une poudre brune, dense ; son hydrate est rouge, insoluble dans les acides et les alcalis, soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore et formation de trichlorure.



CHAPITRE XXXVIII.

ANTIMOINE.

Généralités. — Avec l'antimoine nous commençons l'étude des métaux du groupe de l'étain, qui comprend un grand nombre d'éléments appartenant à différentes familles naturelles et formant des sous-groupes correspondants. Leur trait commun est une tendance très développée à former des composés acides, au lieu de former des composés basiques comme les autres métaux. Leurs oxydes, surtout les plus oxygénés, se comportent comme les anhydrides d'acides, et leurs sulfures se dissolvent dans les solutions de sulfures alcalins avec formation de *thiosels* (*voir plus loin*). Ce dernier caractère, qui est important pour l'analyse, a été le point de départ de la constitution de tout le groupe, et les relations qui ont lieu à ce sujet seront bientôt expliquées en détail.

Étant données les relations de parenté nombreuses et complexes qui existent entre les éléments, nous retrouverons bien des rapports avec les autres groupes, et il aurait été possible de rattacher plusieurs des éléments examinés ici aux précédents. D'ailleurs, une classification satisfaisante dans toute son extension est irréalisable à cause de la variété même des rapports, et l'ordre adopté ici est fondé sur des raisons essentiellement didactiques.

Antimoine. — L'antimoine se rattache d'une part au bismuth, d'autre part à l'arsenic et au phosphore. Il forme un passage entre les métaux et les métalloïdes, mais appartient encore nettement aux métaux. Son poids de combinaison est $Sb = 120,2$.

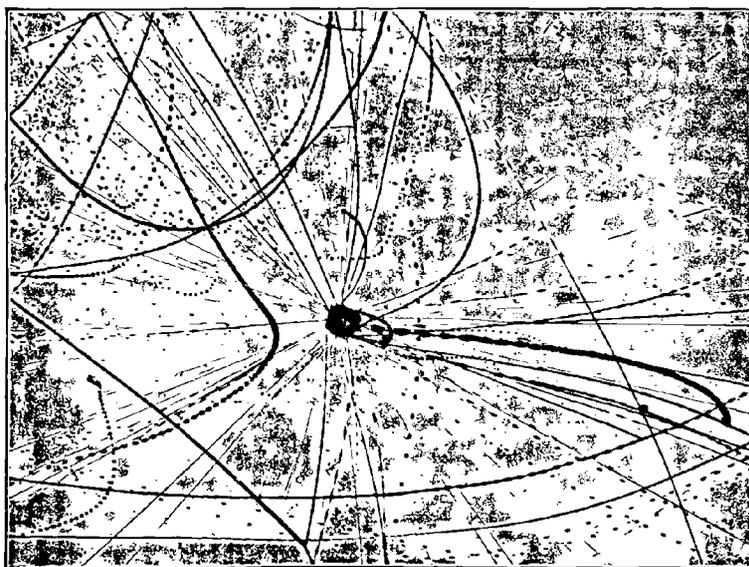
L'antimoine est un métal brillant, gris blanc, de densité 6,7, qui se prend par refroidissement en masse nettement cristalline; il est si cassant à toute température qu'on peut facilement le pulvériser par frottement ou le piler. Il fond au rouge et se volatilise à haute température. Sa vapeur présente un poids molaire variable, voisin

de 250. Ce nombre ne répond pas à une formule simple, mais est intermédiaire entre Sb_2 et Sb_3 ; il s'agit probablement d'un mélange de différentes sortes de vapeurs, peut-être Sb_4 et Sb .

Dans la série des tensions, l'antimoine est voisin du bismuth, il ne décompose pas les acides étendus et n'est pas altéré par l'air. A chaud il s'oxyde facilement; un globule d'antimoine fondu au chalumeau sur le charbon reste rouge quelque temps après qu'on a retiré la flamme, car il brûle en donnant de l'oxyde antimonieux. Si l'on projette un globule d'antimoine fortement chauffé sur un papier à bords relevés, il saute en brûlant à la surface du papier et laisse derrière lui des traces hyperboliques très bien dessinées (*fig. 119*).

Outre l'antimoine ordinaire, on connaît une forme allotropique de moindre stabilité, qu'on obtient sous la forme d'un métal blanc d'argent de densité 5,78, en décomposant lentement par le courant électrique une solution concentrée de chlorure d'antimoine dans l'acide

Fig. 119.



chlorhydrique. Si on l'éraille avec un corps pointu, le métal séparé tombe en poussière avec une faible explosion, en même temps qu'il se dégage une grande quantité de chaleur et qu'il se forme de l'antimoine gris ordinaire. Ce métal allotropique n'est pas pur, mais contient du chlorure d'antimoine inclus en quantité variable suivant les conditions de l'expérience.

Ions de l'antimoine. — L'antimoine peut former des composés du type trivalent et du type pentavalent, dont le premier seul donne un hydrate basique, l'hydrate du second type étant un acide oxygéné : tous deux ne présentent les propriétés basiques ou acides qu'à un degré très faible, et le nombre des sels d'antimoine bien caractérisés est par suite très restreint.

Les composés du type trivalent sont les mieux connus et les plus stables ; ce sont les seuls qu'on rencontre dans la nature. Ceux du type pentavalent se forment par l'oxydation énergique des premiers et sont facilement réduits de nouveau.

L'existence d'un ion antimonieux trivalent Sb^{3+} est probable, car il existe des solutions de sels d'antimoine qui se comportent dans l'ensemble comme des sels. Mais ces sels, qui dérivent de la base hydrate d'antimoine $Sb(OH)_3$, éprouvent une forte hydrolyse dans l'eau, et l'on ne peut obtenir de solutions limpides qu'avec un grand excès d'acide. Aussi ne connaît-on pas très exactement les propriétés de l'ion antimonieux trivalent, et l'on n'en peut dire que deux choses, c'est qu'il est incolore et agit sur les organismes des animaux supérieurs comme un poison violent. En petites quantités il fait vomir.

L'hydrate d'antimoine, $Sb(OH)_3$, s'obtient par hydrolyse des sels d'antimoine sous forme d'un précipité blanc, qui perd facilement de l'eau et se transforme en son anhydride ou oxyde d'antimoine Sb_2O_3 . Traité par les acides concentrés, il peut être transformé en sels ; étendus d'eau ceux-ci se redécomposent. Il se dissout dans les lessives alcalines ; il peut donc aussi laisser se séparer de l'ion hydrogène et agir comme acide, de même que l'alumine. Les sels ainsi produits sont des réducteurs ; ils précipitent par exemple l'argent de ses sels à l'état métallique.

L'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 cristallise facilement et se présente comme dimorphe : il peut cristalliser soit dans le système cubique, soit dans le système rhombique. La première forme a pour densité 5,3, la seconde 5,6. On n'a pas encore établi laquelle des deux formes est la plus stable ; pourtant il semble que ce soit la forme rhombique, car c'est de beaucoup la plus abondante dans la nature. Toutes deux sont en tous cas plus stables que l'hydrate, car celui-ci, même sous l'eau, se transforme en oxyde cristallisé.

Le chlorure d'antimoine, $SbCl_3$, s'obtient par l'action du chlore sur l'antimoine métallique employé en excès ; la poudre d'antimoine s'enflamme spontanément lorsqu'on la projette dans le gaz chlore.

On l'obtient plus économiquement en chauffant le sulfure d'antimoine avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce qui produit un dégagement d'hydrogène sulfuré. La solution aqueuse est concentrée et distillée; il passe à la distillation du chlorure d'antimoine anhydre. Le fait remarquable que le chlorure ne se décompose pas ici en acide chlorhydrique et oxyde d'antimoine, comme le fait par exemple le chlorure d'aluminium, bien que l'alumine soit une base plus forte, repose vraisemblablement sur cette circonstance que le chlorure d'antimoine en solution concentrée est très peu décomposé en ses ions, et par suite moins sujet à l'hydrolyse.

Le trichlorure d'antimoine s'obtient sous forme d'une masse blanche cristalline, à demi solide (beurre d'antimoine), qui fond facilement et bout à 220°. L'eau le décompose, avec précipitation d'oxychlorures insolubles, dont la composition dépend de la quantité d'eau, car ils contiennent d'autant moins de chlore que la quantité d'eau était plus grande.

Parmi ces oxychlorures le composé $Sb_4O_3Cl_2$ est le mieux caractérisé. C'est un corps cristallisé qu'un excès d'eau décompose en oxyde d'antimoine et acide chlorhydrique.

Le chlorure d'antimoine s'unit à l'acide chlorhydrique pour former un acide complexe chloroantimoniqué, dont les sels s'obtiennent en faisant cristalliser ensemble des chlorures solubles et du chlorure d'antimoine. La formule de ces sels répond à différents types, et l'on ne sait pas s'il s'agit de différents acides complexes ou en partie de sels doubles. Le type le plus fréquent est M_3SbCl_6 , avec l'anion trivalent $SbCl_6''$.

Tribromure d'antimoine, $SbBr_3$. — On l'obtient en mélangeant les éléments, qui s'échauffent alors fortement du fait de la combinaison. Il ressemble beaucoup au trichlorure par ses propriétés, et l'eau le décompose comme celui-ci en bromures basiques et acide bromhydrique libre. Il fond à 95° et bout à 270°.

Le triiodure d'antimoine, SbI_3 , s'obtient en chauffant ensemble les éléments, et cristallise sous trois formes différentes, dont les rapports de stabilité n'ont pas encore été établis. La couleur des cristaux varie, selon la forme, du rouge foncé au vert jaune; le point de fusion de la forme stable à haute température est 167°, son poids d'ébullition 400°. La vapeur du triiodure est d'une belle couleur écarlate. L'eau lui fait subir la même décomposition qu'aux autres composés halogénés; la solution antimonieuse qui se produit est co-

lorée en jaune, ce qui permet de conclure à la présence d'iodure non dissocié dans la solution aqueuse. Le précipité d'oxyiodure a une couleur qui va du rouge au jaune; il est d'autant plus clair qu'il contient moins d'iode.

Le triiodure d'antimoine s'unit aux iodures solubles pour former des sels complexes, qui appartiennent pour la plupart au type $MSbI_4$, contenant l'anion SbI_4^- .

Le trifluorure d'antimoine, SbF_3 , est une masse blanche semblable au trichlorure, qui se dissout dans l'eau sans formation de précipité. Cela tient probablement à une très faible dissociation électrolytique du fluorure. On connaît des sels complexes qu'il forme avec les fluorures alcalins.

Trisulfure d'antimoine. — Le composé Sb_2S_3 est le minéral d'antimoine le plus répandu dans la nature. Il s'appelle *stibine*. C'est une matière d'éclat métallique, grise, qui cristallise en longues aiguilles, fond facilement, et, chauffée à l'air, perd du soufre et se transforme en oxyde d'antimoine.

Des solutions de l'antimoine trivalent, l'hydrogène sulfuré sépare le trisulfure sous forme d'un précipité jaune orangé, non cristallin, qu'une douce chaleur transforme en sulfure d'antimoine gris cristallisé. Inversement, la stibine fondue et refroidie brusquement donne une masse amorphe translucide de couleur rouge foncé, dont la poussière est orangée. Il y a donc ici un rapport qui rappelle celui du soufre amorphe au soufre cristallisé, en ce que la forme amorphe est la moins stable, avec cette différence que la vitesse de transformation est si faible à la température ordinaire qu'elle n'est pas observable.

Le sulfure d'antimoine ne se dissout pas sensiblement dans les acides étendus; il se dissout dans l'acide chlorhydrique fort avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Aussi l'antimoine est-il précipité par l'hydrogène sulfuré en solution acide, si la concentration de l'acide est faible dans la solution. Si l'on a dissous du sulfure d'antimoine dans de l'acide chlorhydrique concentré, et si l'on étend d'eau la liqueur chargée d'hydrogène sulfuré, il se forme un précipité orangé de sulfure d'antimoine. Le phénomène remarquable qu'un précipité non hydrolytique se forme par dilution dans l'eau tient à ce que le trichlorure d'antimoine en solution concentrée contient presque tout l'antimoine à l'état de combinaison non dissociée (p. 328, t. II); l'ion antimoine nécessaire à la réaction avec l'hydrogène sulfuré n'apparaît qu'après dilution.

Le sulfure d'antimoine se dissout facilement dans les *sulfures alcalins*, surtout dans les polysulfures. Il se forme alors, s'il y a un excès de soufre, une combinaison de la série pentavalente, et la réaction sera bientôt étudiée plus en détail.

Le sulfure d'antimoine se dissout aussi dans les solutions concentrées et chaudes des hydrates et des carbonates alcalins; par refroidissement et dilution il se sépare de nouveau sous forme d'une poudre brune. Ce précipité a eu jadis sous le nom de *kermès* un emploi médicinal; mais, comme c'est un mélange variable d'oxyde d'antimoine et de sulfure d'antimoine amorphes, son action thérapeutique varie aussi selon son mode de préparation. La réaction qui a lieu ici n'est pas bien éclaircie; il s'agit essentiellement de la formation des sels alcalins de l'oxyde d'antimoine (p. 327, t. II) et des sels correspondants du sulfure d'antimoine, sels qui subsistent en solution concentrée et chaude, tandis que par refroidissement et dilution l'équilibre se déplace de nouveau en sens inverse, c'est-à-dire qu'il se reforme du sulfure d'antimoine.

On se sert de la précipitation des composés antimonieux par l'hydrogène sulfuré pour reconnaître et doser l'antimoine. Comme le précipité amorphe, même séché à 100°, contient encore des quantités notables d'eau, on finit dans l'analyse quantitative par le transformer en le chauffant avec précaution à l'abri de l'oxygène (dans un courant de gaz carbonique), en la forme grise, cristalline, dont la composition est constante.

La stibine naturelle sert à la préparation de l'antimoine métallique. La forme rouge amorphe sert en peinture sous le nom de *cinabre d'antimoine*; les objets rouges en caoutchouc vulcanisé sont colorés avec du sulfure d'antimoine.

Composés complexes de l'antimoine. — L'antimoine trivalent possède à un très haut degré la faculté, déjà signalée à propos d'autres hydrates, de former des composés complexes avec des corps organiques renfermant plusieurs groupes hydroxyles. Le plus important de ces composés est celui qui dérive de l'acide *tartrique*, l'acide *tartratoantimonique*, qui, à la différence des composés ordinaires de l'antimoine, n'est pas hydrolysé par l'eau, et peut, par suite, se dissoudre et se diluer sans précipitation de matières basiques. L'étude complète de ces composés rentre dans la chimie organique; nous les signalons seulement ici parce qu'on se sert de l'acide tartrique en analyse pour préparer des solutions limpides étendues de sels d'antimoine. Il suffit pour cela d'ajouter à la liqueur une solution d'acide

tartrique ; la formation du composé complexe est si rapide que le résultat est atteint en peu d'instants. L'hydrogène sulfuré précipite de semblables solutions du trisulfure d'antimoine : signe qu'il y a dans le composé complexe une dissociation suffisante de l'ion antimoine pour dépasser le produit de solubilité du sulfure d'antimoine.

Pentachlorure d'antimoine. — Les oxydants portent les composés de l'antimoine trivalent à l'état de l'antimoine pentavalent. Si l'on fait passer un courant de chlore dans du trichlorure d'antimoine, il se forme un liquide dense fumant à l'air ; on l'obtient aussi par l'action du chlore en excès sur l'antimoine. Il commence à bouillir à 140° et la détermination de la densité de vapeur montre qu'il est en majeure partie à l'état non dissocié. Cependant le chlore se sépare facilement, et, par ébullition prolongée, il s'en échappe assez pour laisser un résidu notable de trichlorure. En somme, ce composé se comporte à peu près comme le pentachlorure de phosphore (p. 431, t. I), avec cette différence qu'il est un peu plus stable.

Le pentachlorure d'antimoine s'unit à l'eau pour former différents hydrates, qui pourtant ne se forment qu'en présence de très peu d'eau, et qui s'unissent encore à un peu d'eau pour former des liqueurs limpides ; dissous dans beaucoup d'eau, le pentachlorure s'hydrolyse complètement avec départ d'acide antimonique insoluble. Il s'unit au gaz chlorhydrique pour former un composé cristallisé assez stable, soluble sans décomposition dans un peu d'eau, et de formule $H_5SbCl_{10} \cdot 10H_2O$.

On ne connaît pas encore de pentabromure d'antimoine ; le pentiodure est également douteux.

Acide antimonique. — Par décomposition du pentachlorure d'antimoine par beaucoup d'eau on obtient l'acide *antimonique* $Sb(OH)_5$, ou son *anhydride*, le pentoxyde d'antimoine, Sb_2O_5 . A cause de l'analogie de l'antimoine et du phosphore, on s'attendrait à l'existence d'un acide orthoantimonique, H_3SbO_4 , d'un acide pyroantimonique $H_4Sb_2O_7$, et d'un acide métaantimonique, $HSbO_3$; mais ici les différences sont loin d'être aussi marquées que pour les acides phosphoriques.

Le précipité fourni par le pentachlorure d'antimoine, séché à l'air, a à peu près la composition de l'acide orthoantimonique ; c'est une poudre blanche très peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans la potasse ; avec la soude elle forme un sel presque insoluble, qu'on obtient en arrosant l'acide avec une lessive de soude. La formule de

ce sel, qui se forme aussi rapidement avec les autres formes de l'acide antimonique (1), est $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$: c'est donc un sel acide de l'acide *pyroantimonique*. A cause de son insolubilité on peut l'employer à la recherche du sodium.

Le réactif employé à cet effet s'obtient à l'aide du sel de potassium de l'acide *métaantimonique*, KSbO_3 , qu'on prépare en chauffant de l'antimoine avec du salpêtre ; l'oxygène du salpêtre sert à transformer l'antimoine en acide antimonique. En traitant ce sel par un peu d'eau, on le transforme en pyroantimoniate acide,



qui sert comme réactif.

Les différents acides antimoniques perdent de l'eau déjà à une douce chaleur et se transforment en pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5 . C'est une poudre jaunâtre qui brunit à chaud. Chauffée plus fortement elle perd de l'oxygène, et il reste une combinaison de formule SbO_2 ou Sb_2O_4 . On obtient le même composé en oxydant l'antimoine par l'acide azotique. C'est un résidu blanc insoluble dans l'acide. On l'a nommé autrefois *acide antimonieux*, mais il faut plutôt le regarder comme un antimoniate d'oxyde d'antimoine, si toutefois c'est bien un composé défini ; sa composition change un peu avec la température.

Pentasulfure d'antimoine et thioantimoniates. — Comme on l'a vu (p. 330, t. II) le sulfure d'antimoine se dissout facilement dans les polysulfures alcalins et ammoniacaux, et la solution fournit des sels bien cristallisés où l'anion est formé d'une combinaison d'antimoine et de soufre. Le plus connu de ces sels est le sel de sodium Na_3SbS_4 , qu'on obtient sous forme de tétraèdres jaune pâle avec 9 H_2O d'eau de cristallisation, quand on fait bouillir ensemble du sulfure de sodium ou de la soude, du soufre et du sulfure d'antimoine, et qu'on laisse refroidir la solution filtrée. Ce sel s'appelle *sel de Schlippe*, du nom de son inventeur.

Comme sa formule le fait voir, c'est le sel de sodium de l'ion thioantimoniate SbS_4'' , qui correspond à l'ion orthoantimoniate avec cette différence que l'oxygène est remplacé par du soufre. Nous avons déjà

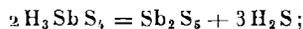
(1) Par une désignation ancienne malheureuse, ce sel de sodium caractéristique a été appelé *métaantimoniate* de sodium, et ce nom se trouve encore parfois dans la littérature chimique contemporaine. Il conviendrait de l'abandonner le plus vite possible.

rencontré (p. 501, t. I), dans le cas de l'acide thiocarbonique, une combinaison de ce genre, et nous avons expliqué alors les relations qu'on observe.

Dans la classe des métaux envisagés ici, la formation de ces thioions est un phénomène tout à fait général, et la solubilité de leurs sulfures dans les sulfures alcalins tient à la formation de sels alcalins solubles de ces thioions.

Comme pour les acides oxygénés, ce sont les composés supérieurs, c'est-à-dire les composés les plus sulfurés d'un métal donné, qui ont le caractère acide le plus prononcé. Aussi le trisulfure d'antimoine n'est-il que très peu soluble dans les solutions étendues des monosulfures alcalins, mais se dissout-il facilement dans les solutions jaunes, qui contiennent des polysulfures. Dans le premier cas, il devrait se former un sel de l'ion thioantimonite SbS_3'' ; mais un ion de ce genre ne subsiste pas, et les composés salins correspondants, qui subsistent partiellement en solution concentrée, sont décomposés par l'eau. Par contre, les sels de l'ion thioantimoniote sont très stables et ils se forment sitôt que le soufre nécessaire peut être emprunté au polysulfure présent.

L'acide thioantimonique libre, H_3SbS_4 , n'est pas connu. Si l'on introduit de l'ion hydrogène dans la solution d'un de ses sels, il se forme à sa place de l'hydrogène sulfuré et du pentasulfure d'antimoine :



le phénomène correspond entièrement à la formation d'un anhydride avec départ d'eau, sauf que l'hydrogène sulfuré remplace l'eau dans le cas présent.

Le *pentasulfure d'antimoine*, obtenu de cette façon, ressemble beaucoup extérieurement au trisulfure d'antimoine amorphe, et se décompose très facilement en trisulfure et soufre, de sorte qu'on peut extraire du produit par le sulfure de carbone des quantités de soufre variables, selon les traitements antérieurs. Il est soluble non seulement dans les monosulfures, mais aussi dans les hydrates des métaux alcalins; dans le dernier cas, il se forme en solution à côté des thioantimoniotes aussi des antimoniotes, c'est-à-dire qu'il se forme des sels d'un acide antimonique, où une partie seulement de l'oxygène est remplacée par du soufre. Les carbonates alcalins eux-mêmes se dissolvent, quoique un peu plus difficilement. Le pentasulfure précipité du sel de Schlippe s'emploie en médecine sous le nom de *soufre doré d'antimoine*.

Les solutions des thioantimoniates donnent avec les sels des métaux lourds des précipités pratiquement insolubles dans l'eau, et dont la couleur varie du jaune au rouge et au noir. Ces composés sont, comme le sel de Schlippe, des composés salins de l'ion thioantimoniate trivalent.

Hydrogène antimonié. — La parenté de l'antimoine avec l'azote et le phosphore se manifeste surtout par sa faculté de former avec l'hydrogène un composé gazeux SbH_3 , formé suivant le même type que l'ammoniaque et l'hydrogène phosphoré. A vrai dire ce composé n'a pas de propriétés basiques; mais, comme celles-ci avaient pour ainsi dire complètement disparu dans le cas de l'hydrogène phosphoré, il n'y a pas là de différence essentielle.

On obtient l'*hydrogène antimonié*, SbH_3 , par l'action des acides sur des alliages d'antimoine avec d'autres métaux décomposant les acides, particulièrement avec le zinc. L'hydrogène antimonié s'obtient de cette façon toujours mélangé de beaucoup d'hydrogène. Par refroidissement énergique on peut le séparer du mélange, mais la masse séparée se décompose très facilement en se gazéifiant, et l'on ne peut la conserver que quelques heures moyennant des précautions spéciales. Son odeur rappelle celle de l'hydrogène sulfuré.

Si l'on fait passer le mélange à travers un tube de verre chauffé en un point, l'hydrogène antimonié se décompose en ce point, et il se sépare de l'antimoine métallique sous forme d'un dépôt gris noir, que la chaleur fond en globules, mais qu'il est difficile de volatiliser. Par là il se distingue du « miroir d'arsenic » obtenu dans les mêmes conditions, avec lequel on pourrait le confondre. D'autres différences seront indiquées à propos de l'arsenic.

L'hydrogène antimonié brûle avec une flamme blanche; si l'on tient dans cette flamme une capsule de porcelaine, il s'y dépose de l'antimoine non consommé sous forme d'une suie noire, qui se transforme aux bords en oxyde d'antimoine blanc d'apparence farineuse. Les taches d'antimoine se distinguent aisément des taches d'arsenic produites dans les mêmes circonstances par leur couleur grise et non brune.

L'hydrogène antimonié produit dans une solution de nitrate d'argent un précipité noir, qui contient de l'argent et la totalité de l'antimoine, de sorte que la solution ne contient que de l'acide azotique et du nitrate d'argent inaltéré.

Alliages d'antimoine. — Des différents alliages d'antimoine, ceux au plomb sont les plus importants. D'assez petites quantités d'anti-

moine augmentent notablement la dureté du plomb, et dans l'industrie chimique où l'on a besoin de la résistance chimique du plomb, jointe à une résistance mécanique suffisante, on emploie de semblables alliages sous le nom de *plomb dur*. Le métal des *caractères d'imprimerie* est fait essentiellement de plomb et d'antimoine. Il doit posséder, en outre d'une grande fusibilité, une dureté suffisante et une parfaite netteté de moulage. Allié à l'étain, l'antimoine donne le métal anglais, qui sert à la fabrication d'ustensiles de ménage et de cuisine.



CHAPITRE XXXIX.

ARSENIC.

Généralités. — Conformément à son faible poids de combinaison, l'arsenic s'éloigne encore plus que l'antimoine du type des métaux, et se rapproche du métalloïde phosphore; en même temps la tendance à la formation de composés acides augmente. En fait la ressemblance de l'arsenic et du phosphore est si grande, qu'on aurait aussi bien pu l'étudier à la suite de ce dernier dans les métalloïdes.

L'élément arsenic existe sous différentes formes qui rappellent à certains égards celles du phosphore. La forme la plus stable constitue une masse grise cristalline d'éclat métallique. Lorsqu'on le chauffe, l'arsenic ne fond pas, mais il se volatilise en une vapeur brun jaunâtre avant qu'on ait atteint son point de fusion. Par chauffage sous pression on peut le fondre; il se prend alors par refroidissement en une masse gris d'acier à cassure métallique.

La densité de vapeur de l'arsenic donne comme poids molaire 300; comme le poids de combinaison doit être pris égal à 75, la vapeur d'arsenic doit avoir la formule As_4 . A cet égard aussi il y a une analogie avec le phosphore (p. 425, t. I) et un contraste avec les métaux, pour qui le poids molaire coïncide avec le poids de combinaison.

Si l'on refroidit rapidement la vapeur d'arsenic, il se forme de l'*arsenic amorphe*, connu sous plusieurs aspects. La forme la plus intéressante s'obtient par refroidissement rapide et énergique; elle est jaune, non métallique, soluble dans le sulfure de carbone, s'oxyde rapidement à l'air avec une luminosité faible, et dégage une odeur qui rappelle l'ail, en un mot elle est très semblable au phosphore blanc. Il n'y a de différence que dans la grande rapidité avec laquelle se fait la transformation spontanée de cette forme en formes plus stables (transformation qui est aussi fortement accélérée par la lumière).

En même temps se forment d'autres variétés d'arsenic amorphe, en particulier une variété noir velouté et une variété grise. Toutes ces formes sont instables et se transforment vite, surtout à chaud, en arsenic cristallisé stable. Leur existence est un nouvel exemple du fait que les formes instables précèdent les formes stables.

Si d'ordinaire la vapeur ne semble donner naissance qu'à la forme cristalline, cela tient à ce que l'arsenic semblable au phosphore, qui s'est formé d'abord, se transforme presque instantanément dans la forme plus stable. Ce n'est que lorsqu'un refroidissement brusque à basse température permet de réduire à une faible valeur la vitesse de cette transformation qu'on peut observer la forme jaune instable apparue tout d'abord.

Anhydride arsénieux. — Quand on chauffe de l'arsenic en présence d'oxygène, il brûle avec une flamme blanche éclatante pour former un composé oxygéné qui, à cause de sa composition et de sa densité de vapeur, doit posséder la formule As_4O_6 . Il contient en effet pour 75 d'arsenic 24 d'oxygène, et sa densité de vapeur donne comme poids molaire 396. Il faudrait donc en toute rigueur appeler ce corps *hexaoxyde d'arsenic*, mais on a coutume d'écrire sa formule As_2O_3 et de l'appeler *trioxyde* ou *anhydride arsénieux*. Dans la vie ordinaire, où ce composé joue un certain rôle, on l'appelle *arsenic blanc* ou *arsenic* tout court.

L'anhydride arsénieux se présente sous diverses formes. Préparé en grand, il se présente comme un verre transparent, coloré d'ordinaire en jaune par des traces d'impuretés. Ce verre est l'anhydride arsénieux amorphe. Conservé longtemps, il devient blanc laiteux ou porcelanique, et cette transformation qui est accélérée par l'humidité de l'air procède de l'extérieur vers l'intérieur. Aussi trouve-t-on souvent, quand on brise un gros morceau d'aspect uniformément porcelanique, un noyau non altéré de matière vitreuse. La masse porcelanique est l'anhydride *cristallisé*. Comme cette forme dérive spontanément de la forme amorphe, elle est la plus stable, et, conformément à une loi générale (p. 306, t. I), elle est aussi la moins soluble dans tous les dissolvants. Si donc les deux formes se trouvent au contact de l'eau, la solution qui sera saturée par rapport à la forme amorphe sera sursaturée par rapport à la forme cristallisée. Cette dernière s'accroîtra donc aux dépens de la solution, qui cesse par là d'être saturée par rapport à la forme amorphe, en dissout de nouvelles quantités, les laisse se déposer à l'état cristallisé, et ainsi de suite jusqu'à ce que toute la substance amorphe ait pris la forme cris-

talline. C'est ainsi que s'explique l'influence accélérative de l'humidité sur cette transformation (*cf.* p. 288, t. II).

On obtient de gros cristaux de trioxyde d'arsenic en dissolvant ce composé dans l'acide chlorhydrique chaud. Il se sépare lentement par refroidissement et forme des octaèdres réguliers d'éclat adamantin. On peut aussi obtenir des cristaux bien formés par sublimation. L'oxyde d'arsenic se volatilise sans fondre, comme l'arsenic métallique.

Outre la forme cubique, il y a encore une forme monoclinique, pseudorhombique, de l'anhydride arsénieux. Elle existe (rarement) dans la nature, et s'appelle en minéralogie *claudérite*. On n'a pas encore déterminé les rapports de stabilité des deux formes cristallines.

Dans l'industrie, l'anhydride arsénieux s'obtient par grillage de minerais arsénicaux. L'anhydride est recueilli dans des chambres et des canaux de maçonnerie où les gaz produits par le grillage vont se condenser en une poudre de *farine empoisonnée*. Cette poudre est purifiée par resublimation dans des chaudières de fer surmontées de cylindres, et est recueillie alors sous forme vitreuse.

L'anhydride arsénieux n'est qu'à peine soluble dans l'eau. Si l'on projette sa poussière dans l'eau, elle n'est pas mouillée et surnage à cause de la tension superficielle, bien que sa densité soit 3,7.

La chaleur de formation de l'anhydride arsénieux As_2O_3 est 647^{kJ}.

L'anhydride arsénieux perd facilement son oxygène. Pour le faire voir, on effile un tube de verre et l'on en fonde la pointe; si l'on met dans cette pointe un peu de poussière d'anhydride arsénieux, et par-dessus un petit morceau de charbon de bois éteint, puis qu'on chauffe le tube de façon à rougir d'abord le morceau de charbon, puis à vaporiser l'anhydride arsénieux, celui-ci perd aussitôt son oxygène au contact du charbon, et l'arsenic libre se dépose dans les parties froides du tube sous forme d'un revêtement noir. Ce *miroir d'arsenic* est très facilement reconnaissable à son faible éclat métallique et à la couleur brune qu'il présente par transparence en couches minces. On peut par cette expérience simple reconnaître à coup sûr des quantités très petites d'anhydride arsénieux.

L'anhydride arsénieux à très petite dose sert comme médicament. Il est remarquable que l'organisme de l'homme et celui des animaux peuvent s'habituer par degrés à de grandes quantités d'arsenic. Les chevaux gagnent par là un aspect sain et florissant, et les hommes qui mangent de l'arsenic affirment qu'il augmente leurs capacités physiques. Mais l'organisme habitué à l'arsenic s'affaiblit vite lors-

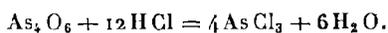
qu'on cesse d'en prendre, et ne peut être maintenu en bon état que par des doses régulières ou progressives de poison.

Acide arsénieux. — La solution aqueuse d'anhydride arsénieux a une réaction faiblement acide et contient un acide qui dérive de l'anhydride par addition des éléments de l'eau. Il y a en même temps dissociation du composé As_2O_3 , de sorte que l'acide ne contient qu'un poids de combinaison d'arsenic. On ne sait pas lequel des deux hydrates H_3AsO_3 ou HAsO_2 est *prépondérant* dans la solution (car nous devons admettre qu'ils existent tous deux, bien qu'en proportions différentes); en tout cas l'acide en solution se comporte comme un acide monobasique faible, et la formule HAsO_2 , avec les ions H^+ et AsO_2^- , semble par suite celle qui convient le mieux.

La dissociation électrolytique de l'acide arsénieux est extrêmement faible; ses sels solubles sont par suite sensiblement hydrolysés, les sels alcalins en particulier ont une réaction basique. Les sels des autres métaux correspondent à l'acide ortho H_3AsO_3 , et sont généralement très peu solubles dans l'eau. Ceci est vrai en particulier du sel ferrique, de sorte que l'hydrate ferrique fraîchement précipité, en se combinant à l'acide arsénieux, peut servir de remède efficace dans les empoisonnements par l'acide arsénieux. Le sel de cuivre est vert et sert en peinture (*vert de Scheele*). L'arsénite de cuivre forme avec l'acétate de cuivre un sel double d'une couleur verte éclatante qui est employée sous le nom de *vert de Schweinfurt*. Ces deux substances sont dangereuses à cause de leur teneur en arsenic, et doivent être strictement prosrites des emplois domestiques, particulièrement de la fabrication des papiers peints.

Trichlorure d'arsenic. — L'arsenic brûle dans un courant de chlore sans qu'il soit besoin de chauffer de l'extérieur; il donne un liquide incolore, lourd (densité 2,2), qui bout à 134° , et dont la vapeur donne comme poids molaire 182. Ce dernier nombre est la vraie raison pour laquelle on attribue à l'arsenic le poids de combinaison 75 et à son chlorure la formule AsCl_3 , car 75 est le plus petit poids d'arsenic qui puisse entrer dans 1 mol d'un composé arsénical volatil quel qu'il soit.

On peut aussi obtenir du trichlorure d'arsenic en versant de l'acide sulfurique sur de l'anhydride arsénieux et ajoutant des fragments de sel gemme. L'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium produit du gaz chlorhydrique, qui agit sur l'anhydride arsénieux suivant la formule



Comme, d'autre part, le trichlorure d'arsenic est partiellement transformé par l'eau en trioxyde et acide chlorhydrique, ce procédé ne réussit que si l'on emploie un excès d'acide sulfurique qui s'unit à l'eau produite par la réaction.

Entre l'eau, le chlorure d'arsenic, le gaz chlorhydrique et l'anhydride arsénieux existe un équilibre chimique qui dépend de la concentration des quatre matières. Quand la quantité d'eau augmente, le chlorure se décompose; quand le gaz chlorhydrique augmente, le chlorure se reforme. L'acide chlorhydrique hydraté ordinaire transforme aussi une partie de l'anhydride arsénieux en chlorure; c'est ce que montre l'accroissement de solubilité de l'anhydride arsénieux quand on passe de l'eau à l'acide chlorhydrique: le surplus se dissout à l'état de chlorure.

En outre la présence de chlorure en solution chlorhydrique se trahit par le fait qu'à la distillation il passe de l'arsenic. Comme l'anhydride arsénieux ou l'acide arsénieux ne sont pas volatils dans ces conditions, l'arsenic ne peut passer à la distillation qu'à l'état de chlorure volatil. Ces circonstances sont importantes en analyse, pour le traitement des substances arsénicales. On ne peut concentrer par la chaleur des solutions qui contiennent de l'acide arsénieux et de l'acide chlorhydrique, sans risquer de perdre de l'arsenic.

Pour éviter cette perte, on peut ou bien rendre la liqueur basique avant évaporation, ou oxyder l'acide arsénieux en acide arsénique. Une pareille solution peut être concentrée sans perte, même si elle est fortement chlorhydrique, car l'arsenic ne forme pas alors de pentachlorure correspondant à l'acide arsénique, ni aucun autre chlorure volatil de cette classe.

On a de la sorte un moyen de purifier l'acide sulfurique arsénical; on réduit l'arsenic en acide arsénieux (s'il n'était pas déjà à cet état), et l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique à travers l'acide à chaud; l'arsenic se volatilise alors à l'état de trichlorure.

Inversement, on peut débarrasser d'arsenic l'acide chlorhydrique en l'oxydant en acide arsénique et distillant. L'arsenic reste dans la cornue.

Avec le brome et l'iode l'arsenic forme des composés du même genre, AsBr_3 et AsI_3 , qui ont des points de fusion et d'ébullition plus élevés. Tous deux sont solides à la température ordinaire; le bromure fond à 25° et bout à 220° ; on ne connaît pas exactement les points de fusion et d'ébullition de l'iodure, mais tous deux sont plus élevés que pour le bromure.

On obtient ces composés par union des éléments, de préférence

au sein du sulfure de carbone, qu'on chasse ensuite par évaporation. Le bromure est incolore, l'iodure est rouge. Les deux substances sont décomposés par l'eau, comme le chlorure; on ne sait pas quelle est la fraction qui se dissout sans décomposition.

Les chaleurs de formation sont : pour AsCl_3 , 299^{kj}; pour AsBr_3 , 188^{kj}; pour AsI_3 , 53^{kj}.

Trisulfure d'arsenic. — Le trisulfure As_2S_3 correspondant au trioxyde existe dans la nature. Il forme des cristaux jaunes d'un éclat vaguement métallique, dont la poussière est d'un vif éclat et a été autrefois employée en peinture. C'est de là que vient le nom minéralogique du sulfure d'arsenic, *orpiment*. Dans les anciens écrits on l'appelle souvent aussi *sandaraque*. On obtient le sulfure d'arsenic sous forme d'une poudre jaune de soufre, pratiquement insoluble dans l'eau, lorsqu'on précipite par l'hydrogène sulfuré des solutions acides d'acide arsénieux. Comme c'est la voie dont on se sert d'ordinaire pour séparer l'arsenic en analyse, il est important de connaître exactement les propriétés du sulfure d'arsenic.

Lorsqu'on traite une solution étendue d'acide arsénieux dans de l'eau pure par l'hydrogène sulfuré, le gaz perd son odeur, mais il ne se forme pas de précipité, la solution se colore seulement en jaune. Si l'on fait tomber sur le liquide un cône de rayons lumineux convergents, le trajet de la lumière s'éclaire par un effet de diffusion. Ce fait (et l'état de polarisation de la lumière diffusée) montre que le sulfure d'arsenic n'est pas proprement dissous dans le liquide, mais y flotte à l'état d'extrême division. Les particules sont si petites qu'elles ne sont ni visibles au microscope, ni arrêtées par le filtre. Leur grandeur est de l'ordre d'une longueur d'onde.

Si l'on ajoute à la liqueur un peu d'acide chlorhydrique, elle se trouble, et en peu d'instant le sulfure d'arsenic se dépose en flocons jaunes. D'autres corps, acides ou sels neutres, agissent comme l'acide chlorhydrique d'une manière assez indépendante de leur nature chimique. Par contre, la valence exerce une grande influence; les cations divalents produisent la précipitation à concentration beaucoup plus faible, les cations trivalents à concentration plus faible encore. Si l'on jette les flocons sur le filtre aussitôt que possible après leur précipitation et si l'on entraîne l'acide avec de l'eau pure, une partie du dépôt reforme une liqueur analogue à la précédente; une autre partie reste insoluble. Si on laisse quelque temps les flocons dans la solution où ils se sont produits, ils deviennent complètement insolubles. Nous reconnaissons ici les caractères des solutions *colloi-*

dales. La formation de ces solutions colloïdales s'obtient le plus facilement dans l'eau pure. Des additions de corps étrangers, particulièrement de sels (également d'acides libres et de bases), précipitent les substances colloïdales sous forme de flocons amorphes. Aussi ne peut-on obtenir la solution colloïdale de sulfure d'arsenic que par action de l'hydrogène sulfuré sur une solution d'acide arsénieux pur.

Si la solution contient, à côté de l'acide arsénieux, par exemple de l'acide chlorhydrique, le sulfure d'arsenic précipite immédiatement par l'hydrogène sulfuré.

Si l'on conserve longtemps la solution colloïdale jaune, elle se trouble de plus en plus et il se dépose de plus en plus de sulfure d'arsenic. C'est là encore une propriété générale des solutions colloïdales : le corps dissous se transforme spontanément avec le temps en une forme insoluble.

La différence caractéristique entre les solutions colloïdales et les solutions vraies, savoir que les premières ne présentent pas par rapport à l'eau pure d'élévation du point d'ébullition ou d'abaissement du point de congélation (p. 512, t. I), se retrouve dans le cas du sulfure d'arsenic colloïdal.

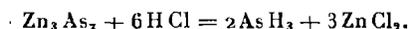
Le sulfure d'arsenic, lorsqu'il n'est pas à l'état colloïdal, est pratiquement insoluble dans l'eau et dans les acides; en particulier, il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique assez concentré, ce qui le distingue essentiellement du sulfure d'antimoine. L'acide azotique l'oxyde facilement en donnant de l'acide arsénique et de l'acide sulfurique. L'oxygène de l'air l'oxyde aussi facilement quand il est humide.

Le sulfure d'arsenic est facilement soluble dans les liquides basiques quels qu'ils soient, lessives alcalines, carbonates alcalins, ammoniacque, carbonate d'ammoniaque; il se dissout aussi dans les sulfures et sulphydrates solubles. Les solutions contiennent, selon les cas, des sels différents, qu'on peut regarder comme des arsénites où un à trois poids de combinaison d'oxygène sont remplacés par du soufre. Nous avons donc affaire aux sels de l'ion thioarsénite et aux intermédiaires entre ces sels et ceux de l'ion arsénite. Dans le dernier cas, on a des mélanges dont la complexité n'a pas encore été débrouillée. Par addition d'acide, toutes ces solutions redonnent un précipité de sulfure d'arsenic.

La solubilité dans le carbonate d'ammoniaque permet de distinguer facilement le sulfure d'arsenic de tous les sulfures précipités par l'hydrogène sulfuré en solution acide.

Hydrogène arsénié. — Si l'on ajoute à un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique, d'où se dégage de l'hydrogène, une solution arsénicale, par exemple de l'acide arsénieux, l'hydrogène se mélange d'un composé gazeux qui change notablement ses propriétés. L'hydrogène arsénical sent fortement l'ail, est très toxique et brûle avec une flamme d'un éclat blanc, bien distincte de la flamme bleu pâle de l'hydrogène pur.

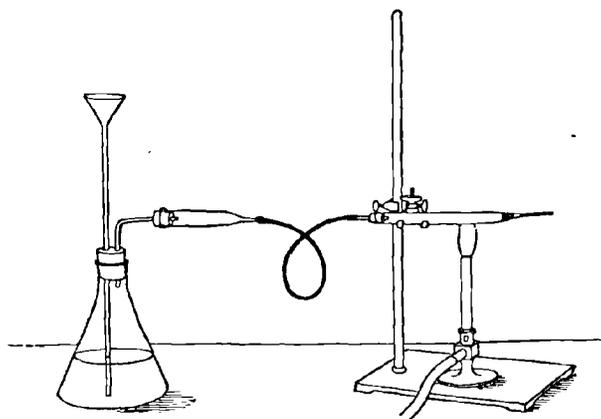
La cause de cette modification est la formation d'*hydrogène arsénié*, AsH_3 , qu'on peut obtenir à l'état à peu près pur, si l'on fond de l'arsenic et du zinc de façon à obtenir le composé Zn_3As_2 , et qu'on décompose celui-ci par l'acide chlorhydrique :



A l'état pur l'hydrogène arsénié est un gaz incolore, qui se liquéfie à -40° .

La présence d'hydrogène arsénié dans une grande quantité d'hydrogène ne se laisse pas reconnaître seulement aux signes donnés plus haut. Si l'on fait passer le gaz arsénié sec dans un tube de verre effilé en un endroit, en chauffant celui-ci au rouge sombre immédiatement avant l'étranglement, l'hydrogène arsénié se décompose en hydrogène

Fig. 120.



qui s'échappe et en arsenic métallique qui se dépose sous forme d'un « miroir d'arsenic » dans la partie effilée du tube (p. 338, t. II). La figure 120 indique la disposition de l'expérience.

Comme de cette façon tous les composés arsénicaux dissous en liqueur acide sont transformés en hydrogène arsénié, puis en arsenic métallique, et que l'anneau d'arsenic permet de reconnaître des traces

extrêmement faibles, ce dispositif sert à la recherche de l'arsenic dans l'analyse.

La flamme de l'hydrogène arsénical est blanche et forme sur les objets froids qu'on y place des taches brun noir d'arsenic métallique. Dans une solution d'argent il se forme un précipité noir.

Toutes ces réactions ressemblent beaucoup à celles de l'hydrogène antimonié (p. 334, t. II), et il est par suite important de distinguer les deux corps. Le moyen le plus simple est d'employer une solution d'*hypochlorite de sodium*, où le miroir d'arsenic se dissout vite, tandis que le miroir d'antimoine reste longtemps inaltéré. De plus, le miroir d'arsenic est facilement volatilisable, celui d'antimoine l'est difficilement. L'hydrogène sulfuré, ou la vapeur de sulfhydrate d'ammoniaque, transforment le premier en sulfure d'arsenic jaune clair, insoluble dans l'acide chlorhydrique, le second en sulfure d'antimoine orangé, soluble dans l'acide chlorhydrique. Le précipité produit par l'hydrogène arsénié dans les solutions d'argent est de l'argent, tandis que l'arsenic passe à l'état d'acide arsénieux. L'hydrogène antimonié forme de l'antimoniure d'argent, et il n'y a plus d'antimoine dans la solution. Cette dernière réaction est un moyen d'analyser des mélanges des deux composés hydrogénés.

Composés de l'arsenic pentavalent. — Les composés dont on a parlé jusqu'ici peuvent tous se ramener au type trivalent. À côté de cela, l'arsenic forme encore deux séries de composés, dont l'une correspond au type pentavalent, tandis qu'il existe aussi quelques composés qui indiquent un type divalent. Ces derniers, relativement rares, sont sans importance.

Si l'on oxyde l'anhydride arsénieux, par exemple par l'acide azotique, on obtient une solution qui, fortement concentrée, donne des cristaux d'*acide arsénique*, H_3AsO_4 .

L'acide arsénique est de tous points très semblable à l'acide orthophosphorique. Il est comme lui tribasique, ses sels normaux dissous dans l'eau sont partiellement hydrolysés, et, par suite, ont une réaction basique. Tous les arsénates sont isomorphes des phosphates correspondants; en fait, les arsénates et les phosphates sont les premiers corps où l'on ait observé l'identité de forme répondant à la similitude de formule.

Les rapports de solubilité des arsénates ont aussi les plus grandes ressemblances avec ceux des phosphates.

On trouve pourtant les différences suivantes entre les deux substances. D'abord, on n'a pas réussi à préparer les anhydrides partiels de

l'acide arsénique, qui répondraient à l'acide pyrophosphorique et à l'acide métaphosphorique. On ne connaît que l'acide orthoarsénique, H_3AsO_4 , ses sels, et le pentoxyde d'arsenic.

De plus, l'acide arsénique perd de l'eau lorsqu'on le chauffe légèrement, et se transforme en son anhydride As_2O_5 , le *pentoxyde d'arsenic*, tandis que l'acide phosphorique (p. 439, t. I) ne se laisse déshydrater qu'en acide métaphosphorique.

Le pentoxyde d'arsenic s'obtient par chauffage modéré de l'acide arsénique sous forme d'une poudre d'un blanc éblouissant, qui, chauffée davantage, perd de l'oxygène et donne de l'anhydride arsénieux. Au contact de l'eau, il forme un empois qui se transforme lentement en une solution limpide d'acide arsénique.

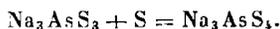
L'acide arsénique s'emploie dans l'industrie comme oxydant faible pour la préparation de certaines matières colorantes (fuchsine).

Les *sels* de l'acide arsénique sont de peu d'importance. Tandis que les sels alcalins sont facilement solubles dans l'eau, les autres sont généralement insolubles. On peut citer l'arséniate ammoniaco-magnésien $Mg(NH_4)AsO_4$, qui se forme dans les mêmes conditions que le phosphate correspondant (p. 132, t. II), et sert à la détermination de l'acide arsénique et par suite de l'arsenic. Par des actions réductrices (papier à filtre, gaz d'éclairage non brûlé), on obtient très aisément à chaud une réduction avec sublimation d'arsenic, à laquelle il faut prendre garde dans l'analyse.

Au point de vue de sa dissociation électrolytique, l'acide arsénique est très voisin de l'acide phosphorique. Jusqu'aux hautes dilutions la solution aqueuse contient principalement les ions H^+ et H_2AsO_4' , et les degrés de dissociation ultérieurs sont tout à fait secondaires. A concentration égale, l'acide arsénique est moins dissocié que l'acide phosphorique, mais la différence n'est pas grande.

On obtient un *pentachlorure* correspondant à l'acide arsénique en faisant passer un courant de chlore à -60° dans le trichlorure d'arsenic. Il forme des cristaux jaunes qui fondent à -40° et peuvent recristalliser dans l'éther. A température plus élevée il se décompose en trichlorure et chlore : il est donc beaucoup moins stable que les pentachlorures de phosphore et d'antimoine. Tout récemment son existence a été mise en doute.

Pentasulfure d'arsenic. — Une solution de thioarsénite de sodium Na_3AsS_3 , chauffée avec du soufre, s'empare facilement d'un nouveau poids de combinaison de ce dernier et forme un nouveau sel conformément à l'équation



Nous avons affaire ici au sel de sodium de l'ion trivalent thioarséniate AsS_4'' .

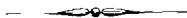
Si l'on essaye par addition d'un autre acide de séparer l'acide *thioarsénique*, il se forme un précipité jaune, ressemblant beaucoup au trisulfure d'arsenic, mais de formule As_2S_5 ; c'est donc un pentasulfure. Le phénomène consiste bien en ce qu'il se forme d'abord de l'acide thioarsénique; mais cet acide n'est pas stable, il se décompose en pentasulfure d'arsenic et hydrogène sulfuré.

Le pentasulfure d'arsenic est lui aussi un composé assez instable, qui se décompose facilement en trisulfure et soufre.

Composés du type divalent. — L'arsenic s'unit au soufre et à l'iode pour former les corps As_2S_2 et AsI_2 , qui appartiennent à un type moins élevé que les composés décrits jusqu'ici.

Le sulfure As_2S_2 se trouve dans la nature sous forme de cristaux rouge foncé et peut se préparer en fondant ensemble les éléments. En minéralogie il s'appelle *réalgar*. Il fond facilement, brûle à l'air en donnant de l'anhydride arsénieux et du gaz sulfureux, et se dissout dans les dissolvants du trisulfure d'arsenic en laissant un résidu d'arsenic.

L'iodure d'arsenic AsI_2 s'obtient également en chauffant les éléments en tube scellé. C'est une masse rouge foncé qui cristallise en longues aiguilles au sein du sulfure de carbone. Il réagit aux agents chimiques comme le sulfure avec départ d'arsenic métallique et formation du composé trivalent correspondant.



CHAPITRE XL.

VANADIUM, NIOBIUM, TANTALE, GALLIUM ET INDIUM.

Vanadium. — Les trois éléments *vanadium*, *niobium* et *tantale* se rattachent à ceux du groupe de l'azote, en ce qu'ils forment surtout des composés du type pentavalent, et en ce que leurs oxydes supérieurs ont un caractère acide. A l'état libre ils ont les propriétés des métaux; leurs composés halogénés sont facilement volatils. Tous trois sont très rares à la surface de la terre, bien que le premier, le vanadium, soit très répandu à l'état de traces.

On tire le vanadium des mélanges qui le renferment en fondant la masse avec du carbonate de soude et de l'azotate de potasse. Il se transforme alors en vanadate de sodium soluble, qu'on peut extraire par l'eau. Après l'avoir débarrassée autant que possible des impuretés, on traite la liqueur par des morceaux de chlorhydrate d'ammoniaque solide; il se forme alors du vanadate d'ammonium, pratiquement insoluble dans la solution concentrée de sel ammoniac, et qui se sépare à l'état de poudre cristalline. En chauffant le sel d'ammonium à l'air, on obtient le *pentoxyde de vanadium* V_2O_5 , anhydride de l'*acide vanadique*; c'est une poudre jaune ou rouge qui se dissout en rouge dans l'eau. La solution semble être de nature colloïdale, car elle est précipitée par les sels neutres.

Du pentoxyde de vanadium dérivent différents acides, dont le plus connu est l'acide métavanadique, HVO_3 , qu'on connaît surtout par ses sels. Le sel d'ammonium cité plus haut est un métavanadate $(NH_4)VO_3$. Il y a aussi des ortho et des pyrovanadates. Outre ces acides, on obtient aussi facilement des acides « condensés », qui contiennent plusieurs poids de combinaison de vanadium. C'est ainsi, en particulier, qu'on connaît les sels de l'acide hexavanadique $H_2V_6O_{10}$. Ils se forment lorsqu'on décompose par un acide les vanadates simples, et leur couleur va de l'orangé au rouge foncé, tandis que les vanadates

simples sont blancs, parfois jaunes. Les conditions de formation et de transformation mutuelle de ces différentes formes sont assez compliquées.

Le pentoxyde de vanadium peut aussi s'unir avec des acides forts pour former des composés salins, avec dissociation d'hydroxyle et non plus de l'hydrogène de l'acide. On connaît en particulier, même à l'état solide, des combinaisons de ce genre avec l'acide sulfurique.

Par réduction du pentoxyde au moyen de l'hydrogène ou du charbon à haute température, on peut obtenir une poudre gris noirâtre, d'éclat métallique, le *trioxyde de vanadium* V_2O_3 , qu'on a regardé jadis comme le vanadium métallique, car, outre son éclat métallique, il est encore bon conducteur de l'électricité. Il se dissout dans les acides en formant des sels vert foncé, qui contiennent l'ion trivalent V^{3+} , qui est vert, et qu'on obtient aussi en réduisant par le zinc des solutions acides du pentoxyde.

Outre ces deux oxydes, on a encore préparé les composés V_2O , V_2O_2 , V_2O_4 , et quelques intermédiaires. Ils ont tous l'aspect métallique. Le *bioxyde* se dissout dans les acides étendus pour former une liqueur bleue, qui dégage de l'hydrogène et est fortement réductrice. Elle contient probablement un ion divalent, bleu violet, l'ion vanadeux V^{2+} .

Les composés halogénés, surtout ceux du chlore, sont aussi variés que les composés oxygénés. Il est remarquable que le pentachlorure correspondant au pentoxyde n'existe pas; le plus haut degré de chloration est le *tétrachlorure* VCl_4 . Par contre, on connaît un oxychlorure $VOCl_3$ du type pentavalent, le *trichlorure de vanadyle* ($VO = \text{vanadyle}$); on l'obtient en faisant passer à chaud, sur un mélange de pentoxyde de vanadium et de charbon, d'abord de l'hydrogène, puis du chlore. C'est un liquide jaune clair, qui bout à 127° , réagit sur l'eau avec fort dégagement de chaleur et fume à l'air. Par réduction au moyen de l'hydrogène, il fournit $VOCl_2$ et $VOCl$; tous deux sont des composés solides cristallisés: le premier vert, le second brun.

Si l'on fait passer sur des charbons ardents un mélange de vapeur de chlorure de vanadyle et de chlore, on obtient le *tétrachlorure* VCl_4 , liquide brun, qui bout à 154° ; chauffé plus fort, il se décompose en chlore et en *trichlorure de vanadium*, VCl_3 , qui forme des cristaux brillants, rouge violacé, rappelant le chlorure de chrome; ces cristaux sont déliquescents à l'air et forment une liqueur brune. En chauffant sa vapeur avec de l'hydrogène, on transforme le tétrachlorure en *bichlorure*, VCl_2 , formé de cristaux miroitants, vert

pomme, difficilement volatils, déliquescents à l'air en donnant un liquide violacé.

Enfin, si l'on chauffe fortement le bichlorure dans un courant d'hydrogène, on obtient le vanadium métallique sous forme d'une masse grise, non fondue, qui par frottement prend l'éclat métallique et ne se dissout pas dans les acides étendus. Il brûle facilement dans un courant d'azote, pour former l'*azoture de vanadium*, VN, poudre gris brun, d'éclat métallique, qui, fondue avec de la potasse, donne un vanadate avec dégagement d'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré produit d'abord, dans une solution ammoniacale de vanadate d'ammoniaque, un précipité qui, si l'on continue à faire passer le gaz, se redissout en donnant un liquide d'une belle couleur pourpre, d'où se déposent des cristaux de thiovanadate d'ammonium, semblables au permanganate de potassium. Ce sel a pour formule $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$, il appartient donc à la série ortho. Les acides dégagent l'hydrogène sulfuré et forment un précipité brun qui ne semble pas être du pentasulfure de vanadium pur. Ce dernier s'obtient sous forme d'une poudre noire en fondant le trisulfure avec du soufre. Le trisulfure de son côté s'obtient en chauffant le pentoxyde dans un courant d'hydrogène sulfuré, ou mieux de sulfure de carbone. Il est gris noir, et se dissout dans les sulfures alcalins, surtout si ceux-ci sont chargés de polysulfures, en formant un thiovanadate pourpre.

L'acide vanadique a la propriété d'accélérer par catalyse certaines oxydations (par exemple celle de l'aniline en noir d'aniline par le chlorate de sodium), et il a à ce titre un emploi dans l'industrie. Il suffit de très petites quantités d'acide pour accélérer beaucoup la réaction.

Le poids de combinaison du vanadium a été trouvé égal à 51,2.

Le **niobium** et le **tantale** sont deux éléments extrêmement rares, dont les poids de combinaison sont 94 et 183. On obtient le niobium libre par réduction de son chlorure par l'hydrogène au rouge; c'est un métal gris, résistant aux acides étendus, mais qui brûle dans un courant de chlore. Au four électrique on obtient les deux éléments sous forme de métaux très durs, qui ne fondent qu'au-dessus de 1800°, et qui dans la série des tensions figurent du côté des métaux communs. Avec l'oxygène le niobium forme un *pentoxyde*, Nb_2O_5 , qui est l'anhydride d'un acide très faible, dont les sels alcalins solubles sont déjà décomposés par l'acide carbonique avec précipitation de l'hydrate. Chauffé dans un courant d'hydrogène, le pentoxyde

se transforme en un *bioxyde* noir, d'aspect métallique, qu'on a pris d'abord pour le métal.

Le niobium forme avec le chlore un *pentachlorure* $NbCl_5$, qu'on obtient en chauffant le pentoxyde dans un courant de chlore en présence du charbon. Il forme des cristaux jaunes qui fondent à 194° et bouillent à 240° . Si l'on n'évite pas la présence de l'eau, on prépare de la sorte surtout de l'*oxychlorure de niobium*, $NbOCl_3$, masse blanche infusible, qui se sublime vers 400° . On connaît encore un *trichlorure* qui se sépare à haute température de la vapeur du pentachlorure.

Le niobium forme avec le fluor des composés complexes, qui ont une composition assez variée et n'ont pas encore été rangés suivant des types simples.

Les composés du *tantale* ressemblent beaucoup à ceux du niobium. Le plus caractéristique est le *fluotantalate de potassium*, sel de potassium de l'ion divalent fluotantalate $TaFl_7^{2-}$. L'acide correspondant, H_2TaFl_7 , s'obtient aisément en dissolvant le pentoxyde dans l'acide fluorhydrique.

Gallium et indium. — Les plus proches parents de ces deux éléments rares doivent être cherchés parmi les *métaux terreux*. Pourtant, à certains égards, ils se rattachent aux métaux lourds, de sorte qu'il a semblé convenable d'en traiter ici.

Le *gallium* est un élément très rare, disséminé dans certaines blendes, qui a été découvert en 1875 par Lecocq de Boisbaudran au moyen de l'analyse spectrale. C'est avec le mercure le seul métal qui puisse être liquide à la température ordinaire. Son point de fusion est un peu plus élevé, vers 30° , mais il reste facilement surfondu et demeure liquide à la température ordinaire, tant qu'on ne le touche pas avec une baguette du métal solide. Il a comme densité 6; à l'état solide, il est assez dur et cassant. Il s'oxyde superficiellement à l'air et à l'eau, il se dissout facilement avec dégagement d'hydrogène dans les acides étendus et les alcalis.

Le gallium a pour poids de combinaison 70.

Le gallium donne lieu à deux séries de composés, où il est soit divalent, soit trivalent. La première série a été peu étudiée, et les composés correspondants se transforment au contact de l'eau, avec dégagement d'hydrogène, en ceux de la série trivalente.

Les composés de la série trivalente dérivent de l'*ion gallique* trivalent, Ga^{3+} . Il est incolore, peu stable et se rattache par ses propriétés à l'ion aluminium, avec cette différence que ses sels s'hy-

drolysent encore plus facilement. L'hydrate gallique, qui est précipité des sels galliques par addition mesurée d'une base, est un précipité blanc gélatineux qui se dissout aussi bien dans les acides que dans les bases. Il est aussi sensiblement soluble dans l'ammoniaque, ce qui montre que l'hydrate gallique a des propriétés acides encore un peu plus fortes que l'hydrate d'aluminium, et peut former des anions de composition GaO_3H_2 , $\text{GaO}_3\text{H}''$, GaO_3'' .

Le gallium s'unit au chlore pour former un *chlorure*, GaCl_2 , qui se forme par union directe des éléments en présence d'un excès de métal, et forme une masse blanche fondant à 164° et bouillant à $535''$. La masse une fois fondue reste longtemps liquide à la température ordinaire, car, à cause de la rareté de l'élément, il n'existe pas de poussière solide pouvant servir de germe. Avec l'eau, le chlorure donne un chlorure basique et de l'hydrogène.

Le *perchlorure de gallium* se forme lorsqu'on emploie un excès de chlore. Il fond à 76° et bout à 220° . Sa densité de vapeur conduit à un poids molaire qui varie de 350 à 190, ce qui montre que la vapeur est un mélange de Ga_2Cl_6 et GaCl_3 , dont la composition dépend de la température et de la pression (*cf.* p. 389, t. I). Le pentachlorure se dissout dans l'eau, mais il ne tarde pas à se déposer des composés basiques, en même temps qu'il se forme de l'acide chlorhydrique.

Les autres sels galliques se comportent de même. Il faut citer le sulfate qui ressemble au sulfate d'aluminium et forme aussi avec les sulfates alcalins des aluns qui cristallisent dans les formes ordinaires du système cubique.

L'indium a aussi été découvert grâce à l'analyse spectrale, par Reich et Richter, en 1863. Comme le gallium, il accompagne le zinc dans certaines blendes.

L'indium métallique est mou comme le plomb, gris blanc, a pour densité 7,1, fond à 155° , s'oxyde à l'air, et dans la série des tensions se place entre le fer et le plomb. Son poids de combinaison est 113,7.

Les composés de l'indium montrent ce métal mono, bi et trivalent. Mais les composés de la série trivalente sont seuls stables en solution aqueuse. Les autres ont respectivement pour types les combinaisons InCl et InCl_2 , dont la seconde, le dichlorure d'indium, s'obtient en chauffant le métal dans un courant de gaz chlorhydrique. On l'obtient sous forme d'un liquide jaune, qui se prend par refroidissement en une masse blanche cristalline. Celle-ci se dissout dans

l'eau pour former du trichlorure d'indium, un tiers de l'indium se déposant à l'état métallique. Si l'on fond le dichlorure avec de l'indium métallique, celui-ci se dissout en rouge foncé et donne un corps rouge noir cristallisé, le monochlorure d'indium, que l'eau décompose aussi en trichlorure et indium métallique.

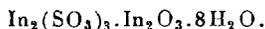
Le trichlorure se forme par l'action d'un excès de chlore sur l'indium métallique. C'est une masse blanche, qui se volatilise vers 440° et se dissout dans l'eau avec un fort dégagement de chaleur. La solution aqueuse est assez stable; elle se laisse concentrer au bain-marie, sans décomposition sensible, et, par suite, contient vraisemblablement un ion incolore trivalent In^{+++} . Avec l'acide chlorhydrique il se forme un ion complexe trivalent, l'ion *indiochlorure*, InCl_6''' , qui est connu sous la forme de ses sels alcalins, bien cristallisés.

L'hydrogène sulfuré précipite des solutions faiblement acides, le *sulfure d'indium*, qui est jaune et se dissout dans les acides forts.

Des solutions du chlorure d'indium les bases précipitent l'hydrate blanc $\text{In}(\text{OH})_3$, qui ressemble à l'alumine, et laisse par calcination un oxyde jaune verdâtre. L'hydrate n'est pas soluble dans un excès d'ammoniaque, mais il se dissout dans un excès d'alcali. Par ébullition l'hydrate se reprécipite; la cause de ces phénomènes a déjà été expliquée plus haut (p. 150, t. II).

Il n'y a rien de particulier à dire des sels d'indium. Le sulfate forme avec le sulfate de potassium ou d'ammonium un alun cubique.

Le « sulfite basique d'indium » est important en analyse. Sa formule est



C'est un précipité insoluble qui se sépare quand on fait bouillir la solution d'un sel d'indium avec du sulfite acide de sodium. Il s'agit probablement ici d'un composé complexe, mais on ne connaît rien de sa constitution.



CHAPITRE XLI.

ÉTAIN ET MÉTAUX ANALOGUES.

Généralités. — De même qu'à propos du bismuth nous avons appris à connaître un élément de caractère fortement métallique qui se relie graduellement à des métalloïdes très nets, comme l'azote et le phosphore, de même l'étain est un métal dont les analogues extrêmes ne sont autres que le silicium et le carbone. Ici aussi il y a des intermédiaires qui font la transition entre des éléments si différents.

L'étain est un métal connu depuis la plus haute antiquité. Il est blanc, fond facilement (235°), et est très stable à l'air et à l'eau à la température ordinaire. Il ne se trouve pas à l'état libre à la surface du sol, mais à l'état d'oxyde; cet oxyde SnO_2 (en minéralogie *casitérite*) est si facilement réductible par le charbon qu'on s'explique l'ancienneté de son emploi.

L'étain métallique a pour densité 7,3 et se prend en cristaux par refroidissement. Cette propriété disparaît vite au laminage, et l'étain se laisse étendre en feuilles minces qui, sous le nom de *papier d'étain*, ont des usages multiples : d'une part protéger les corps volatils contre l'évaporation, de l'autre abriter de l'oxygène les corps attaquables par l'air. La surface du métal se conserve très bien tant qu'on n'élève pas la température; l'action simultanée de l'air et de l'eau n'a elle aussi que peu d'effet sur le métal, de sorte que des objets d'étain ou étamés s'emploient souvent dans le ménage, dans les pharmacies et dans les laboratoires. En particulier, dans le laboratoire la condensation de l'eau distillée se fait dans des serpents d'étain, qui ne l'altèrent pas d'une façon appréciable.

Outre l'étain blanc ordinaire, on connaît encore une forme grise qui a une densité beaucoup moindre (5,8) et se forme parfois aux dépens de l'étain blanc. Il est établi qu'il s'agit ici d'une forme énantiotrope, dont le domaine de stabilité comprend les basses températures, tandis que l'étain blanc est stable aux températures plus hautes. La

température de transformation est 20°. Mais, bien que l'étain blanc se trouve aux températures moyennes dans la région métastable, la formation de l'étain gris est rare, car, dans le voisinage du point de transformation, la vitesse de transformation est très petite. Quand la température s'abaisse, cette vitesse commence par croître, puis décroît. L'accroissement provient de ce qu'en général la vitesse d'une transformation augmente à mesure qu'on s'éloigne du point d'équilibre. Le phénomène se complique du phénomène général de la diminution de la vitesse de réaction avec la température, et le résultat est que lorsque la température baisse d'une manière continue, la vitesse de transformation commence par croître pour décroître ensuite. La vitesse maxima dans le cas de l'étain a lieu près de — 48°; aussi l'apparition de l'étain gris a-t-elle été signalée surtout à très basse température.

A température plus haute l'étain s'oxyde assez vite et se transforme en bioxyde. Il n'est attaqué que faiblement par les acides étendus. L'acide chlorhydrique concentré le dissout avec dégagement d'hydrogène, l'acide azotique l'oxyde en bioxyde insoluble. Dans la série des tensions il vient entre le cadmium et le plomb.

L'étain forme deux séries de composés où il est di- ou tétravalent; les premiers sont les composés stanneux, les seconds les composés stanniques. Dans la série divalente il forme un ion stanneux élémentaire Sn^{2+} ; l'oxyde de la deuxième série est un anhydride d'acide. Le poids de combinaison de l'étain est $\text{Sn} = 119,0$.

Ion stanneux. — Les sels de l'ion stanneux ne s'obtiennent que difficilement par dissolution de l'étain dans les acides étendus. Le plus facile à former est le chlorure stanneux, SnCl_2 , qui est pour ainsi dire le seul sel stanneux bien connu. L'ion stanneux est incolore et toxique.

Des solutions des sels stanneux les bases solubles précipitent l'hydrate stanneux blanc, qui se dissout facilement dans un excès de potasse ou de soude, mais non dans l'ammoniaque. La solution alcaline laisse déposer à chaud de l'étain métallique, car il se forme un sel de l'acide stannique, qui appartient au type tétravalent. La réaction correspond tout à fait à la transformation de l'ion cuivreux en ion cuivrique et cuivre métallique (p. 256, t. II). La solution est encore instable à un autre point de vue; si on la conserve à la température ordinaire, il se sépare du protoxyde d'étain noir, SnO , l'anhydride de l'hydrate stanneux. Cet anhydride est beaucoup moins soluble que l'hydrate, et l'hydrolyse subie par la solution alcaline suffit, sinon à

la séparation de l'hydrate soluble, du moins à celle de l'oxyde. Le cas est semblable à celui de l'oxyde de glucinium (p. 142, t. II).

Les sels stanneux se transforment facilement en sels stanniques et sont par suite des réducteurs forts. Ils précipitent les métaux nobles de leurs solutions; le sublimé est réduit d'abord à l'état de calomel, qui donne un précipité blanc, puis une poudre grise de mercure métallique. On utilise cette réaction très sensible pour reconnaître aussi bien le mercure que les sels stanneux. L'oxygène de l'air est lui aussi absorbé rapidement. Les solutions de sels stanneux se troublent vite à l'air avec départ de produits d'oxydation insolubles; on évite autant que possible l'oxydation en plaçant dans la solution acide un peu d'étain métallique qui réduit les composés stanniques qui se sont produits.

Le *chlorure stanneux* cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$ en aiguilles solubles qui sont d'ordinaire déjà légèrement oxydées à la surface et, par suite, ne se dissolvent pas en une liqueur limpide; on l'appelle dans le commerce *sel d'étain*, et il sert de mordant en teinture, comme aussi de réducteur dans la chimie organique industrielle.

Le chlorure stanneux s'unit à l'acide chlorhydrique pour former des acides stannochlorhydriques; il y en a probablement plusieurs, en particulier HSnCl_3 et H_2SnCl_4 . Les sels alcalins correspondants sont connus, cristallisés, et plus stables que le chlorure stanneux.

Le *bromure stanneux* est très semblable au chlorure. L'*iodure* est un corps rouge, cristallisé, difficilement soluble dans l'eau, qui se dissout dans l'acide iodhydrique et les iodures solubles, et forme par conséquent avec eux des composés complexes, des sels de l'ion stannioiodure. L'eau le décompose, avec séparation d'oxyiodures, en même temps que de l'acide iodhydrique entre en solution.

L'hydrogène sulfuré produit dans les solutions de sels stanneux un précipité brun chocolat, insoluble dans les acides étendus, de *sulfure d'étain* SnS . Il se dissout dans l'acide chlorhydrique fort avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Il ne se dissout pas dans les sulfures alcalins, si ceux-ci ne renferment pas un excès de soufre et sont incolores; les polysulfures alcalins le dissolvent, avec passage simultané à la série stannique et formation d'un sel de l'ion thio-stannate. Ceci est démontré par ce fait que les acides ne précipitent plus dans les solutions de ce genre du sulfure brun chocolat, mais du bisulfure jaune.

Série stannique. — Il n'est pas certain qu'on puisse admettre la présence en quantité appréciable d'un ion stannique tétravalent $\text{Sn}^{++\cdot\cdot}$

dans les solutions des sels de la série stannique. L'hydrate stannique se comporte généralement comme un acide très faible, et les solutions des composés halogénés correspondants contiennent certainement une partie notable du composé à l'état non dissocié. Mais, comme l'hydrate stannique se dissout aussi dans d'autres acides, par exemple l'acide sulfurique, on peut pourtant admettre qu'il existe en solution acide des cations qui dérivent de $\text{Sn}(\text{OH})_4$, bien qu'il y ait prédominance des premiers degrés de dissociation électrolytique, c'est-à-dire des cations $\text{Sn}(\text{OH})_3^+$, $\text{Sn}(\text{OH})_2^{2+}$ et $\text{Sn}(\text{OH})^{\dots}$.

Si l'on chauffe de l'étain dans un courant de chlore, il s'unit au chlore pour former du *tétrachlorure d'étain*, ou *chlorure stannique*, SnCl_4 , qui distille sous forme d'un liquide incolore, de densité 2,2, et bouillant à 120°. Il fume énergiquement à l'air, car l'humidité le décompose; il se dissout dans l'eau avec un dégagement de chaleur considérable en formant un liquide limpide. Celui-ci, surtout s'il est concentré, contient encore en solution à l'état inaltéré une partie du tétrachlorure, car ce dernier distille avec la vapeur d'eau. La plus grande partie est pourtant hydrolysée, et la solution étendue contient surtout de l'acide chlorhydrique et de l'hydrate stannique colloïdal. On le voit à ce que d'une part la solution présente toutes les propriétés d'une solution étendue d'acide chlorhydrique, d'autre part à ce que, avec le temps, la plus grande partie de l'étain se dépose sous forme d'un précipité blanc gélatineux d'hydrate stannique.

Si on laisse s'unir au chlorure stannique de petites quantités d'eau en évitant toute élévation de température, il se forme différents hydrates renfermant de 3 à 9 H_2O , dont le premier est le plus stable. Ce sont des composés cristallisés qui se dissolvent dans l'eau pour former des liquides qui ont les mêmes propriétés que les dissolutions du tétrachlorure préparées directement.

Le tétrachlorure s'unit au gaz chlorhydrique pour former un acide chlorostannique H_2SnCl_6 , qu'on peut aussi obtenir à l'état solide avec 6 H_2O . Les cristaux fondent déjà à 28°. L'acide forme des sels alcalins bien cristallisés, qu'on peut préparer aussi en partant du tétrachlorure d'étain et des chlorures alcalins correspondants. Le sel d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ cristallise anhydre et sert de mordant en teinture sous le nom de *pinksalz*.

Le précipité d'hydrate stannique, qui se sépare lentement des solutions aqueuses de tétrachlorure d'étain, s'obtient instantanément si l'on sature la solution par une base. Il se produit alors un précipité gélatineux de $\text{Sn}(\text{OH})_4$, qui se dissout dans les acides étendus;

après quelque temps il se dépose de nouveau spontanément de ses solutions. Il s'agit donc vraisemblablement d'une solution colloïdale qui se décompose parce que l'hydrate stannique se transforme lentement en une autre forme moins soluble. La même transformation a également lieu dans la solution chlorhydrique primitive, car l'hydrate a des propriétés différentes suivant qu'il est précipité de solutions plus ou moins récentes.

Un excès de potasse ou de soude redissout le précipité avec formation d'un sel de l'acide stannique ou *stannate*. La solution a une forte réaction basique, ce qui montre que le sel est hydrolysé. De la solution potassique on peut retirer un sel cristallisé K_2SnO_3 . L'acide stannique forme donc un ion stannate divalent SnO_3'' , comparable à l'ion carbonate CO_3'' . On connaît de plus un grand nombre d'autres sels qui renferment plusieurs poids de combinaison d'étain pour deux de potassium, qui sont par suite des sels d'acides stanniques « condensés »; mais pour la plupart ils ne sont pas bien caractérisés ni stables.

Il faut distinguer de cet acide stannique un autre composé de même formule qu'on obtient par l'action de l'acide azotique sur l'étain métallique, et qu'on nomme d'ordinaire acide *métastannique*. La première action de l'acide azotique sur l'étain conduit à la formation de l'azotate stanneux, dont on peut démontrer la production en employant de l'acide étendu à froid. Puis l'acide azotique agit comme oxydant sur l'ion stanneux, et il se forme de l'azotate stannique, qui se décompose aussitôt en hydrate stannique et acide azotique libre. Le premier se sépare, et cette séparation est complète si l'on évapore la liqueur à sec. L'hydrate ainsi formé a des propriétés essentiellement différentes de celui qu'on obtient avec le tétrachlorure. Il ne se dissout pas dans les acides étendus; mais, si on le chauffe avec des acides un peu concentrés, il ne s'y dissout pas, et pourtant il entre en solution lorsqu'on décante l'acide et qu'on le remplace par de l'eau. Ceci provient de ce qu'il absorbe de l'acide et forme des sels qui ne sont pas solubles dans l'excès d'acide, mais se dissolvent dans l'eau pure. Il se reprécipite rapidement de ces solutions, surtout par addition d'acide sulfurique. L'acide métastannique se dissout dans les alcalis comme l'acide stannique ordinaire; de ces solutions les acides précipitent de nouveau l'acide métastannique. Mais, si l'on fond le sel avec un excès de potasse, les autres acides précipitent de l'acide stannique ordinaire.

Le rapport des deux acides n'est pas encore tiré au clair. Il y a probablement toute une série de termes de passage entre les deux

formes, et l'acide métastannique est la forme finale la plus stable. Ceci est rendu vraisemblable par le fait que l'acide stannique ordinaire, conservé très longtemps sous l'eau, se transforme en un corps qui présente les propriétés de l'acide méta.

Bisulfure d'étain. — Des solutions stanniques acides l'hydrogène sulfuré précipite un *bisulfure* jaune SnS_2 , insoluble dans les acides étendus, soluble dans les sulfures alcalins. Il se forme dans ce cas les sels de l'ion thiostannate, SnS_3'' , dont beaucoup ont été préparés à l'état solide. Les acides en précipitent d'abord l'acide thiostannique libre, qui est aussi peu stable que les autres acides thiométalliques, et se décompose en hydrogène sulfuré et bisulfure d'étain.

Le bisulfure d'étain peut aussi se préparer par voie sèche en chauffant un mélange de soufre et d'étain (de préférence en présence de sel ammoniac); il se forme un produit cristallisé, constitué par des lamelles ayant l'éclat de l'or. A cause de sa ressemblance avec l'or, on l'appelle *or mussif*.

Alliages d'étain. — L'étain peut se fondre en toutes proportions avec la plupart des autres métaux et donne des alliages dont beaucoup sont employés dans l'industrie. Avec le plomb on obtient un mélange blanc qui fond plus facilement que ses éléments; on l'emploie pour réunir d'autres métaux sous le nom de *soudure*.

Avec le cuivre, l'étain forme des alliages qui ont un peu plus le caractère de combinaisons chimiques, car leurs propriétés diffèrent de celles des constituants. Selon la proportion d'étain, on obtient le *bronze* des statues et des canons, le *métal des cloches* et le *bronze des miroirs*. Le *métal anglais* (p. 335, t. II) se compose d'étain avec $\frac{1}{10}$ d'antimoine.

L'étain s'emploie beaucoup pour recouvrir d'autres métaux. Les objets de cuivre qui servent aux usages domestiques sont étamés, afin d'éviter l'introduction dans les aliments de composés toxiques du cuivre. La tôle de fer est recouverte par étamage d'une couche blanche d'aspect presque argentique, qui protège le fer de la rouille et permet des soudures très faciles (*voir* ci-dessus). Le *fer-blanc* préparé ainsi a un emploi extrêmement étendu; il suffira de citer les boîtes étanches de conserves alimentaires. Les objets de fer étamés dans la masse sont plus durables que les objets en fer-blanc, qui à l'usage se désétagent toujours par endroits, de telle sorte que le fer se rouille au contact de l'eau.

On peut citer enfin l'emploi de l'étain pour l'étamage des glaces.

Il repose sur ce fait qu'on amalgame, c'est-à-dire qu'on recouvre de mercure un morceau assez grand de feuille d'étain, et qu'on place dessus la lame de verre bien nettoyée. On incline la plaque de façon à faire écouler l'excès de mercure, et il se forme peu à peu un amalgame cristallisé qui adhère fortement au verre du miroir. A présent les miroirs amalgamés et étamés ont été presque partout remplacés par les miroirs argentés; à cause de l'épaisseur beaucoup moindre de la couche d'argent, ceux-ci sont meilleur marché que les miroirs au mercure, dont la fabrication n'est d'ailleurs pas sans danger à cause des propriétés toxiques du mercure.

Titane, germanium, zirconium et thorium. — Ces métaux se rattachent immédiatement à l'étain; sauf le premier, ils sont rares à la surface de l'écorce terrestre. Par leurs propriétés ils se placent entre le silicium et l'étain, leur caractère métallique étant d'autant plus développé que leur poids de combinaison est plus grand. Ils se caractérisent par la formation de *tétrachlorures volatils*, dont le point d'ébullition s'élève d'ailleurs vite avec le poids de combinaison, et leurs composés les plus importants répondent au type tétravalent. C'est là la véritable raison pour laquelle on les rattache à l'étain. Les propriétés de leurs sulfures conduiraient à une classification tout autre, car, sauf pour le germanium, ces sulfures sont si peu stables qu'on ne peut les préparer en solution aqueuse.

La similitude de ces éléments avec le silicium se marque d'ailleurs par la faculté qu'ils ont de former avec le fluor des anions complexes du type MF_6^- , dont les sels sont généralement peu solubles et cristallisent bien.

Titane. — Les composés du titane sont très répandus dans la nature, mais toujours en petites quantités qui échappent par suite à l'observation directe. La forme sous laquelle on les trouve est l'*oxyde de titane*, TiO_2 , ou ses sels.

L'oxyde de titane présente un exemple remarquable de polymorphisme, car il se rencontre dans la nature sous trois aspects différents, de forme cristalline différente, de densité différente, etc. La plus fréquente est le *rutile*, qui est quadratique et isomorphe de la cassitérite. L'*anatase* est aussi quadratique, mais de propriétés toutes différentes; la troisième forme, la *brookite*, est rhombique.

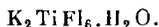
Le bioxyde de titane est, comme le bioxyde de silicium, l'anhydride d'un acide très faible, dont on obtient les sels alcalins en fondant le bioxyde avec les hydrates ou les carbonates alcalins. Ces sels,

par exemple le *titanate de potassium*, K_2TiO_3 , sont décomposés par l'eau : un titanate acide insoluble se dépose, et l'alcali libre entre en solution.

D'autre part, le bioxyde de titane possède déjà des propriétés faiblement basiques, car le précipité cité plus haut se dissout dans les acides en donnant une liqueur limpide. Il en est de même si l'on dissout dans l'eau le tétrachlorure de titane (*voir plus bas*) correspondant au bioxyde. Pourtant la solution semble être de caractère colloïdal, car par ébullition prolongée, surtout en solution sulfurique (ou en solution chlorhydrique additionnée de sulfate de sodium), l'acide titanique se dépose sous forme d'un précipité qui n'est plus soluble dans les acides. On se sert de ce procédé pour extraire l'acide titanique de ses composés, après qu'on les a dissous au préalable par fusion avec du bisulfate de potassium. L'acide titanique se comporte donc comme l'acide stannique, et l'on a distingué aussi dans ce cas les deux variétés. Mais il semble qu'ici encore il s'agisse des termes finaux d'une longue suite d'états différents.

En chauffant l'oxyde de titane avec du charbon dans un courant de chlore, on peut aussi préparer le *tétrachlorure de titane*, $TiCl_4$, liquide bouillant à 135° , fumant énergiquement à l'air, et se dissolvant dans l'eau avec fort dégagement de chaleur pour former une solution limpide. Par neutralisation de ce liquide on obtient un précipité d'acide titanique soluble dans les acides (*voir plus haut*).

Tandis qu'on n'a que des indications sur l'existence d'un acide chlorotitanique, on connaît bien l'ion fluorotitanate $TiFl_6''$. Il se forme facilement par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'acide titanique. L'acide libre n'est pas connu; on en admet l'existence dans les solutions ainsi obtenues. Parmi ses sels, celui de potassium est le mieux connu, sa formule est



C'est un sel assez peu soluble dans l'eau (il se dissout dans 100 parties d'eau à la température ordinaire), qui s'obtient facilement en gros cristaux si l'on dissout de l'acide titanique dans l'acide fluorhydrique et qu'on ajoute un sel de potassium. Dans ces composés on voit bien clairement l'analogie avec le silicium (p. 40, t. II).

A côté de la série du titane tétravalent il y a encore une série divalente, une série trivalente et une série hexavalente, d'intérêt moindre.

En chauffant les vapeurs de tétrachlorure avec de l'hydrogène, on obtient le trichlorure sous forme d'écaillés violettes, qui se

dissolvent en violet dans l'eau, la solution s'oxydant vite à l'air avec dépôt d'acide titanique. Les solutions acides d'acide titanique fournissent par réduction au zinc ou à l'amalgame de sodium des liqueurs violettes du même genre; elles contiennent probablement un ion violet trivalent, l'ion titaneux Ti^{+++} . L'acide fluorhydrique et les fluorures solubles forment des sels d'un ion trivalent fluotitanite TiF_6''' , qui sont également violets.

Si l'on chauffe le trichlorure de titane, il se décompose en tétrachlorure qui s'échappe et bichlorure non volatil, qui se rassemble dans les parties froides de l'appareil sous forme d'une masse cristalline noire se vaporisant au rouge. Le composé réagit vivement dans l'eau et donne une solution rouge brun qui s'oxyde à l'air. Par réduction très énergique des solutions titaniques acides au moyen d'amalgame de sodium, on obtient aussi des composés de cette série.

Il y a enfin encore un degré d'oxydation supérieur du titane, qui se produit lorsqu'on décompose une solution d'acide titanique dans l'acide sulfurique concentré par l'eau oxygénée. La liqueur se colore aussitôt en jaune intense, et la réaction est visible sur de si petites quantités qu'elle est un des meilleurs moyens de reconnaître l'eau oxygénée. En neutralisant l'acide sulfurique, on peut retirer de la solution un composé solide jaune de formule TiO_3 .

Azoture de titane. — Le titane a une affinité particulière pour l'azote. Il s'unit à lui si aisément à haute température que la plupart des produits regardés d'abord comme du titane métallique étaient composés surtout d'azoture de titane. Une masse d'éclat métallique qu'on trouve fréquemment dans les hauts fourneaux, et qui a été prise jadis pour du titane métallique, a été reconnue pour être un *cyanazoture de titane*, $Ti_{10}C_2N_8$. Si l'on réduit le fluotitanate de potassium par le potassium ou le sodium, le titane formé s'unit aussitôt à l'azote de l'air. Parmi ces composés, qu'on prépare le plus facilement en chauffant ensemble du chlorure de titane et de l'ammoniaque dans un tube porté au rouge, on connaît deux azotures de titane qui répondent aux formules Ti_3N_4 et TiN_2 . Ce sont des corps cristallisés, d'éclat métallique, qui, fondus avec de la potasse ou de la soude, donnent lieu à un abondant dégagement d'ammoniaque, en même temps qu'ils se transforment en titanates.

Le poids de combinaison du titane est $Ti = 48,1$.

Le **germanium** est un métal extrêmement rare. On l'extrait de ses composés oxygénés par réduction au moyen du charbon; c'est alors un métal très cassant, fondant vers 900° , de densité 5,5, qui

n'est pas soluble dans les acides étendus; il se dissout dans l'eau régale et il est transformé en bioxyde par l'acide azotique. Il forme une série divalente et une série tétravalente, cette dernière est la plus stable.

Le *bioxyde de germanium*, GeO_2 , dérive du métal par chauffage à l'air; c'est une poudre blanche, qui se délaye dans beaucoup d'eau en donnant une masse laiteuse avant de se dissoudre. Il se dissout dans les alcalis pour former des sels de l'acide germanique, et aussi dans les acides, comme le bioxyde d'étain. Ces composés salins sont très mal caractérisés.

Avec le chlore il forme un *tétrachlorure de germanium*, GeCl_4 , liquide incolore, fumant à l'air humide, bouillant déjà à 86° et se dissolvant dans l'eau avec dégagement de chaleur. Le composé GeHCl_3 , le *germanichloroforme* (cf. p. 516, t. I), se produit par l'action du gaz chlorhydrique sur le germanium métallique. Il ressemble beaucoup au tétrachlorure et bout à 72° .

On connaît aussi un *hydrogène germanié*, GeH_4 , qui se forme dans les mêmes conditions que l'hydrogène arsénié, et donne dans un tube chauffé un anneau de germanium.

Le fluorure de germanium n'est pas connu, mais on connaît un acide *hydrofluogermanique*, H_2GeF_6 , dont la composition répond à celle de l'acide hydrofluosilicique et qui forme des sels bien cristallisés, généralement insolubles dans l'eau.

Le *sulfure de germanium*, GeS_2 , est une poudre blanche qui prend très facilement l'état colloïdal et, par suite, ne peut être précipitée que par un grand excès d'acide. Il se forme lorsqu'on prépare par décomposition des solutions germaniques par les sulfures solubles des sels de l'ion *thiogermaniate*, GeS_3^- , et qu'on décompose ceux-ci par un excès d'acide. Il est un peu soluble dans l'eau et donne avec les sels métalliques des précipités colorés. L'*argyrodite* est un sel d'argent de l'ion thiogermaniate; c'est dans ce minéral que Winkler, en 1886, a découvert le germanium.

Parmi les composés de la série divalente, le *protosulfure*, GeS , est le mieux connu; il s'obtient par réduction ménagée du bisulfure et forme des cristaux gris noir d'éclat métallique. Il se précipite en rouge brun des solutions aqueuses et est insoluble dans un excès d'acide. Il se comporte vis-à-vis des sulfures alcalins comme le protosulfure d'étain. Il est un peu soluble dans l'eau.

Le *zirconium* tire son nom du minéral *zircon*, qui est un silicate de zircone; celle-ci a été reconnue en 1789 par Klaproth pour être

une terre spéciale. Le *zirconium métallique* s'obtient en chauffant le fluozirconate de potassium avec de l'aluminium ou du sodium; le premier donne dans des conditions convenables (haute température) un zirconium cristallisé difficilement fusible, sous forme de lamelles gris clair; le second donne une poudre noire de zirconium amorphe, qui prend facilement l'état colloïdal. Le zirconium cristallisé est très résistant aux actions chimiques et n'entre en combinaison qu'à haute température. Son poids de combinaison est $Zr = 90,6$.

Le zirconium ne forme qu'une seule série de composés, qui appartiennent au type tétravalent. L'hydrate a des propriétés essentiellement basiques, car il est insoluble dans les alcalis; pourtant il agit comme une base très faible. On l'obtient en fondant le zircon avec du sulfate de sodium acide, et en précipitant la zircone de la solution par l'ammoniaque. Le précipité séché a la formule $ZrO(OH)_2$ et est légèrement soluble dans l'eau; la solution est basique. Abandonné à la chaleur dans le liquide il se transforme de lui-même en une forme insoluble; séché et calciné il devient tout à coup incandescent, par suite de la formation de l'anhydride, qui, insoluble dans les acides étendus, ne se dissout que lentement lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré.

Les sels normaux du zirconium dérivent de l'ion zirconique tétravalent Zr^{+4} , le sulfate $Zr(SO_4)_2$ est le plus connu: c'est une masse cristalline soluble, renfermant $4H_2O$, qui perd de l'eau à chaud et s'effleurit comme l'alun. La solution du sulfate dissout à chaud une nouvelle quantité d'hydrate et forme des sels basiques; on connaît aussi des sels acides.

Le *zircon* qu'on rencontre en minéralogie est le silicate normal, $ZrSiO_4$.

Les variétés rouges s'appellent *hyacinthe* et servent comme pierres d'ornement.

Si l'on chauffe un mélange de bioxyde de zirconium et de charbon dans un courant de chlore, il se forme le *tétrachlorure de zirconium*, $ZrCl_4$, masse solide blanche, assez volatile.

Le tétrafluorure de zirconium correspondant est une masse blanche beaucoup plus difficilement volatile, qui, avec l'acide fluorhydrique, forme l'acide fluozirconique, H_2ZrF_6 , dont les sels sont insolubles et généralement bien cristallisés. Outre les sels de ce type, on en a encore préparé d'autres, qui peuvent être regardés comme des sels doubles dérivant des fluorures alcalins.

On ne peut obtenir le sulfure de zirconium par voie humide; on peut le préparer en chauffant directement les éléments.

Thorium. — Le thorium est à la fois le dernier membre de la famille de l'étain et l'un des éléments à poids de combinaison le plus élevé. L'élément a été découvert en 1828 par Berzélius, après qu'il eut à tort regardé d'abord le phosphate d'yttrium comme une terre nouvelle qu'il appelait *thorine*. Son poids de combinaison est 232,5.

Le thorium, comme le zirconium, existe surtout à l'état de silicate (*thorite*), et outre cela comme élément de différents minéraux rares. Regardé longtemps comme une simple rareté chimique, il a reçu récemment une application industrielle de premier ordre, car le « manchon à incandescence » par le gaz consiste essentiellement en thorine.

Le thorium métallique s'obtient en réduisant par le potassium le fluothorate de potassium. C'est une poudre grise, d'éclat métallique, qui n'a pas encore été fondue et brûle dans l'oxygène à haute température avec un dégagement de lumière éclatant.

Les sels de thorium dérivent de l'ion thorique tétravalent Th^{4+} . L'hydrate $\text{Th}(\text{OH})_4$ n'est pas une base forte, mais a pourtant des propriétés basiques plus prononcées que les corps semblables de moindre poids de combinaison. Il est précipité de ses sels par l'ammoniaque ou les alcalis, et est insoluble dans un excès de réactif. Comme les autres bioxydes de ce groupe, il se présente sous plusieurs formes de stabilité différente; tandis que l'hydrate fraîchement préparé, blanc, gélatineux, se dissout facilement dans les acides, il se forme par la chaleur une variété insoluble. Par calcination, l'hydrate se transforme en bioxyde ThO_2 , qui est une poudre blanche, légère. Cet oxyde est insoluble dans les acides, même dans l'acide sulfurique concentré et bouillant. L'oxyde obtenu en chauffant l'oxalate donne, si on l'évapore avec de l'acide azotique ou chlorhydrique, un résidu soluble, non dans les acides étendus, mais dans l'eau; la solution est de caractère colloïdal. Elle se comporte comme l'acide stannique (p. 357, t. II).

Parmi les sels, le sulfate et l'azotate sont les plus connus. Le *sulfate de thorium*, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, cristallise avec des quantités d'eau variables selon la température. Ces différentes formes se transforment relativement lentement les unes dans les autres, de sorte qu'il est facile de préparer avec l'une d'elles des solutions fortement sursaturées par rapport aux autres. A cela tient une propriété particulière du sulfate qui sert à la purification des composés du thorium. On prépare par calcination le sulfate anhydre et on le dissout dans de l'eau glaciale. Il se forme alors une solution saturée par rapport au sulfate anhydre, mais fortement sursaturée par rapport à un sel renfermant $4\text{H}_2\text{O}$ d'eau de cristallisation. Comme la solubilité de ce sel diminue d'ail-

leurs fortement quand la température augmente, une solution du sel anhydre préparée à froid se sursature à chaud de plus en plus par rapport au sel à $4\text{H}_2\text{O}$, et par suite ce sel hydraté ne tarde pas à se déposer spontanément. Calciné jusqu'à perte d'eau, ce sel se redissout facilement dans l'eau froide et se comporte comme on vient de le dire.

L'azotate de thorium, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, est un sel très soluble qu'on obtient en dissolvant dans l'acide azotique la thorine fraîchement précipitée. Il sert à la préparation des manchons à incandescence, qu'on fabrique en trempant un tissu de coton dans une solution concentrée du sel, en séchant et en calcinant. Le tissu brûle, et la thorine reste sous forme d'un squelette blanc, assez consistant. Par forte incandescence dans la flamme d'un Bunsen sous pression le manchon se rétracte encore sensiblement et est prêt pour l'usage.

La luminosité des manchons a lieu quand on les chauffe fortement dans la flamme d'un bec Bunsen spécial. C'est un fait très remarquable que la thorine pure ne donne que des manchons peu éclairants; pour avoir un éclat intense, ils doivent contenir encore de petites quantités d'autres corps, parmi lesquels celui qui donne les meilleurs résultats est l'oxyde cérique (p. 160, t. II) à la dose de 1 pour 100. La cause de cette influence n'est pas parfaitement élucidée; le cérium produit probablement par catalyse une accélération de la combustion du gaz et de l'air au contact immédiat du squelette de thorine; il semble aussi que les propriétés optiques de la thorine interviennent pour beaucoup.

La tendance à la formation de fluosels complexes (p. 359, t. I) est déjà fortement diminuée chez le thorium; le fluorure de thorium est un précipité qui ne se dissout pas dans un excès d'acide fluorhydrique et, par suite, ne permet pas de reconnaître l'existence d'un acide fluothorique. Pourtant, on connaît encore un fluothorate de potassium, $\text{K}_2\text{ThF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, poudre cristalline presque insoluble.

Une propriété très remarquable des composés du thorium est de produire des actions qui traversent les corps solides et se caractérisent par des effets photographiques ainsi que par un changement des propriétés électriques de l'air. Nous reviendrons sur ce point à propos de l'uranium, qui présente ces phénomènes avec beaucoup plus d'intensité.



CHAPITRE XLII.

URANIUM, TUNGSTÈNE ET MOLYBDÈNE.

Généralités. — Les trois éléments que nous allons étudier se rapprochent du chrome par beaucoup de propriétés, si bien qu'on aurait pu en rattacher l'étude à celle du chrome. Mais, par leur propriété de former des thioacides, ils se rangent indubitablement dans la dernière classe des métaux, tandis que le chrome en solution aqueuse ne forme absolument aucune combinaison avec le soufre. Il a donc paru opportun de les séparer du chrome.

L'uranium, le tungstène et le molybdène sont caractérisés par ce fait que leurs composés oxygénés les plus stables sont de la forme MO_3 et sont des anhydrides d'acides. Conformément à la règle générale, l'élément dont le poids de combinaison est le plus élevé a les propriétés acides les moins accentuées; ces propriétés augmentent nettement quand on passe aux poids de combinaison plus faibles.

Ces corps sont tous les trois parmi les éléments peu abondants; on ne peut cependant pas dire qu'ils soient rares. Ce sont des métaux peu fusibles, qui se conservent bien à l'air. A l'état pur ils n'ont encore trouvé aucun usage.

L'uranium est, de tous les éléments, celui dont le poids de combinaison est le plus élevé : $U = 238,5$.

Uranium. — L'uranium a été découvert par Klaproth. Il est arrivé pour l'uranium métallique la même chose que pour le vanadium : son bioxyde, composé rouge brun d'aspect métallique, qui se forme facilement par réduction des composés oxygénés supérieurs, a été pris pour le métal. Plus tard on a obtenu le véritable uranium par l'action du sodium sur son chlorure. C'est un métal blanc, peu fusible; il se dissout assez bien dans les acides étendus et se place dans la série des tensions au voisinage du cadmium.

L'uranium forme toute une série de composés de degrés divers, dans lesquels sa valence varie de 3 à 8. Les plus connus et les plus importants sont les composés du type hexavalent; ensuite viennent ceux du type tétravalent.

En partant des composés de l'uranium qui se trouvent dans la nature, on obtient par oxydation des sels de l'uranyle, c'est-à-dire du cation bivalent UO_2^{2+} . L'hydrate normal $\text{U}(\text{OH})_6$ de l'uranium hexavalent a à la fois des propriétés acides et des propriétés basiques. Ces dernières ne sont pas assez développées pour que les six hydroxyles puissent être ainsi remplacés par des radicaux acides; mais deux des hydroxyles peuvent être ainsi remplacés. Les sels de l'uranium contiennent donc le cation bivalent $\text{U}(\text{OH})_4^{2+}$, ou son anhydride UO_2^{2+} , l'uranyle, qui forme dès sels comme tout autre cation bivalent.

On a trouvé quelque chose d'extraordinaire dans l'existence de cette sorte de « métal oxygéné ». Cependant le fait est facile à comprendre si l'on se rappelle que, dans les acides et les bases plurivalents, le remplacement de l'ion hydrogène ou de l'ion hydroxyle devient de plus en plus difficile à mesure qu'on le pousse plus loin. Par exemple l'acide phosphorique en solution aqueuse se comporte surtout comme un acide dibasique et forme les sels de l'anion PO_4H^{2-} , parce que les sels de l'anion PO_4^{3-} subissent une trop forte hydrolyse pour pouvoir subsister en quantité considérable. De même l'hydrolyse des sels d'uranium qui correspondent aux cations supérieurs $\text{U}(\text{OH})_3^{3+}$, $\text{U}(\text{OH})_2^{4+}$, etc., est trop énergique pour que ces sels fassent sentir leur présence. Le second cation $\text{U}(\text{OH})_4^{2+}$ subit déjà une hydrolyse telle que ses sels ont une réaction nettement acide.

L'ion uranyle UO_2^{2+} est de couleur jaune clair avec une fluorescence verte; on lui trouve au spectroscope un certain nombre de bandes d'absorption bien déterminées. Le plus connu de ses sels est le *nitrate* $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; il forme des cristaux jaunes à fluorescence verte, facilement solubles dans l'eau, et qui servent de point de départ pour la préparation des autres composés de l'uranium.

En faisant agir des bases solubles sur ce nitrate, on obtient un précipité jaune, composé essentiellement d'hydrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, ou d'hydrate $\text{U}(\text{OH})_6$, mais qui contient toujours une certaine quantité de la base employée, à l'état d'uranate, c'est-à-dire de sel de l'acide uranique. En évaporant une solution de nitrate d'uranyle dans de l'alcool (l'alcool sert à détruire l'ion nitrate), on obtient une poudre jaune, qui ne contient pas d'alcali et répond à la formule $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. D'autres procédés de préparation donnent l'hydrate $\text{U}(\text{OH})_6$. Cet *hydrate d'uranyle* se dissout dans les acides en

formant les sels d'uranyle, souvent complexes, qui correspondent à ces acides.

L'uranyle a une tendance très marquée à former des composés complexes; il en forme avec presque tous les acides organiques. L'*oxalate* est un des plus intéressants : il est très sensible à la lumière, et sous l'action des rayons du soleil il donne un dégagement tumultueux de gaz. Ce qui se passe alors n'est pas une oxydation de l'acide oxalique avec réduction de l'uranyle : le gaz qui se dégage est un mélange d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, et il se produit en même temps un précipité d'hydrate d'uranyle. L'acide oxalique se décompose ici sous l'action de la lumière de la même façon qu'il se décompose avec perte d'eau sous l'action de la chaleur (p. 499, t. I), et l'uranium exerce une action catalytique. Les sels d'uranyle d'autres acides organiques présentent à la lumière des phénomènes analogues de décomposition.

Avec l'acide phosphorique, l'uranyle forme un *phosphate* UO_2HPO_4 , insoluble dans l'acide acétique; en présence des sels d'ammonium, il se forme le composé $\text{UO}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4$. On se sert de cette précipitation pour l'analyse quantitative de l'acide phosphorique : on mélange le liquide qui contient de l'acide phosphorique avec de l'acétate d'ammonium et de l'acide acétique, et l'on ajoute à ce mélange une solution de nitrate d'uranyle dont on connaît le titre, jusqu'au moment où une goutte de la solution donne avec le ferrocyanure de potassium une couleur rouge. Cette coloration est due au ferrocyanure d'uranyle, qui forme un précipité de couleur brun rouge intense, non soluble dans les acides étendus.

L'hydrate d'uranyle peut aussi se comporter comme un acide : il forme des sels comparables les uns aux chromates, les autres aux bichromates. Les premiers se forment quand on chauffe au rouge, en présence de l'air, des composés de l'uranium avec des sels alcalins; ce sont des masses cristallines jaune rouge, qui ne se dissolvent pas sensiblement dans l'eau, mais se dissolvent bien dans les acides. Les autres précipitent des solutions de sels d'uranyle quand on ajoute à ces solutions des alcalis en excès. Les précipités ne sont pas solubles dans l'excès de réactif. Parmi ces composés, le sel de sodium $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est connu dans le commerce sous le nom de *jaune d'uranium*; il sert à colorer le verre.

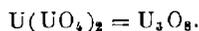
Le verre qui contient de l'uranium a une couleur jaune clair et possède une brillante fluorescence verte. On l'emploie pour cette raison à la fabrication de verres à boire et d'objets analogues.

Sous l'action des réducteurs, par exemple du zinc en solution

acide, les sels d'uranyle se transforment en sels *uraneux*, dans lesquels l'uranium est tétravalent. Les solutions prennent alors une belle coloration verte qui est celle de l'ion uraneux U^{4+} . Le plus connu de ces sels est le sulfate, qu'on obtient en cristaux hydratés vert sombre de formule $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, quand on expose à la lumière solaire du sulfate d'uranyle en présence d'acide sulfurique et d'alcool; l'alcool réduit le sel d'uranyle à l'état de sel uraneux. Ce sel est isomorphe avec le sulfate de thorium (p. 364, t. II).

Avec les alcalis ces solutions donnent un précipité vert clair d'*hydrate uraneux* $U(OH)_4$, qui, en présence de l'air, fixe de l'oxygène en devenant d'abord brun, puis jaune. Son anhydride, le *bioxyde d'uranium*, s'obtient à l'état de poudre brune en portant au rouge des composés de l'uranium dans un courant d'hydrogène; à température plus élevée, il se présente à l'état de masse brune, couleur cuivre, à éclat métallique (p. 366, t. II).

Le minerai d'uranium qu'on appelle *pechblende* consiste essentiellement en uranate uraneux, c'est-à-dire en uranate de l'uranium quadrivalent; il a pour formule



C'est un minerai noir qui sert de point de départ pour la préparation de tous les autres composés de l'uranium. Lorsqu'on chauffe un oxyde d'uranium quelconque à l'air, il se transforme en ce composé.

Chlorures d'uranium. — Comme pour le vanadium, on ne connaît pas de chlorure qui corresponde au degré de combinaison le plus élevé; on connaît seulement un *pentachlorure*, qu'on obtient en même temps que du trichlorure en portant au rouge de l'oxyde uraneux avec du charbon dans un courant de chlore. On peut séparer les deux chlorures grâce à leur différence de volatilité: comme toujours, c'est le composé le plus riche en chlore qui est le plus volatil. Le *pentachlorure d'uranium* UCl_5 est une matière brune, cristalline, qui se dissout vivement dans l'eau et qui se décompose aisément en donnant du chlore libre et du *tétrachlorure*. Ce dernier forme des cristaux vert sombre, que l'eau dissout en donnant un liquide vert sombre. On a dit que cette solution, non mélangée d'autres matières, n'est pas oxydée par l'oxygène de l'air, mais qu'elle s'oxyde à l'air en présence de sels de fer. Il paraît s'agir ici encore d'une accélération catalytique.

En réduisant le tétrachlorure par l'hydrogène, on peut encore obtenir un *trichlorure* UCl_3 . Ce sel se présente en masses rouge brun;

il se dissout aisément dans l'eau, mais bientôt la solution dégage de l'hydrogène, et il se forme un chlorure basique de l'uranium tétravalent. La solution fraîche donne par la potasse un précipité de *trihydrate d'uranium*, qui est de couleur brune et s'oxyde lui aussi très vite avec dégagement d'hydrogène.

Composés de l'uranium et du soufre. — Les sels d'uranyle donnent sous l'action du sulfure d'ammonium un précipité brun de *sulfure d'uranyle* UO_2S . Ce sel se décompose d'ailleurs en partie; car, déjà sous l'action de l'eau, il dégage de l'hydrogène sulfuré, lequel passe à l'état de soufre, en réduisant partiellement l'oxyde uranique qui vient de se former.

Rayons uraniques et matières radioactives. — C'est à propos de l'uranium qu'a été observée pour la première fois une propriété qu'on a retrouvée depuis, avec des intensités diverses, chez d'autres éléments et chez leurs composés. Cette propriété est la suivante : si l'on place des composés quelconques de l'uranium sur une plaque photographique recouverte de papier noir, cette plaque subit une modification, comme si de la lumière avait agi sur elle; en d'autres termes, on peut la développer (p. 303, t. II). Cette action s'exerce également à travers des plaques minces de mica ou de verre; des plaques plus fortes la diminuent proportionnellement à leur densité et à leur épaisseur.

Les mêmes matières sont le point de départ d'une autre action : elles rendent l'air et d'autres gaz *conducteurs*, de telle sorte que ces gaz peuvent conduire un courant électrique. C'est cette propriété qui permet le mieux de mesurer l'effet en question.

Enfin, certaines matières phosphorescentes, en particulier le platino-cyanure de baryum (*voir plus loin*), deviennent lumineuses sous cette action; mais ceci ne devient visible que pour des degrés d'activité assez élevés.

On a établi que ces phénomènes proviennent de certains changements matériels qui ont lieu dans les substances en question, et dans lesquels se dégagent de grandes quantités d'énergie. Cette énergie prend d'abord la forme de « radiations », c'est-à-dire qu'elle se propage dans l'espace avec une très grande vitesse et suivant une direction sommairement rectiligne. L'action des corps présents sur cette propagation consiste uniquement en ce qu'une portion déterminée des radiations est absorbée, et finalement transformée en chaleur. Cette transformation est proportionnelle, avant tout, à la masse (ou produit de la densité par l'épaisseur) des matières traversées par les radiations,

quelle que soit la nature chimique de ces matières. D'ailleurs les radiations sont composées de plusieurs portions différentes, qui se distinguent entre autres choses par leur capacité d'être absorbées : certaines sont déjà retenues par du papier mince, tandis que d'autres peuvent traverser de fortes plaques d'acier. On connaît sous le nom de *rayons cathodiques* des radiations dont les propriétés sont jusqu'à un certain point analogues : ce sont celles qui partent de la cathode lors des effluves électriques dans les gaz très raréfiés ; des rayons de ce genre partent aussi de l'anode. Les diverses radiations chimiques des matières en question, que l'on appelle *radioactives*, peuvent être caractérisées de la manière suivante :

Une partie, d'ailleurs la plus grande (que l'on évalue d'après la quantité d'énergie qui s'y manifeste), n'a qu'à un très faible degré la propriété de traverser les matières pondérables ; par un champ magnétique, elle est déviée de son trajet rectiligne dans le même sens qu'un courant électrique positif. On désigne ces radiations par la lettre α . En outre, il existe des radiations β qui traversent mieux les corps, qui sont déviées par l'aimant dans le sens d'un courant négatif, et qui possèdent une action photographique. Enfin, il existe des radiations γ , qui se comporte d'une façon analogue aux rayons X de Röntgen, qui sont très pénétrantes et qui ne sont pas déviées dans un champ magnétique. La plupart des études qui ont été faites se rapportent aux radiations α , dont on peut mesurer l'intensité au moyen de la conductibilité qu'elles communiquent à l'air.

Cette propriété de rendre l'air conducteur au moyen de radiations α appartient donc tout d'abord à tous les composés de l'uranium, d'une façon à peu près proportionnelle à leur richesse en uranium, et assez indépendante de la température et des autres conditions. La même propriété existe chez les composés du thorium. Elle peut être modifiée d'une façon passagère, mais au bout de quelque temps elle se rétablit avec son intensité primitive, et reste finalement indépendante du sort que le produit a subi dans l'intervalle.

Dans certains minerais qui contiennent de l'uranium et du thorium, on a trouvé la radiation notablement plus intense que dans les préparations de ces éléments à l'état de pureté. On eut alors l'idée de rechercher des matières douées d'une radioactivité plus grande en rapport avec les effets constatés ; et l'on a proposé différents noms (*polonium*, *actinium*, *radiotellure*) pour de telles matières à radiation intense. Il n'est pas douteux qu'il existe bien plusieurs éléments de ce genre ; mais jusqu'à présent on n'en a isolé et

caractérisé qu'un seul à l'état assez pur : c'est le *radium*, découvert par M. et M^{me} Curie.

Le *radium* est un élément du groupe alcalinoterreux. Par ses propriétés il est si voisin du baryum qu'on ne peut le séparer de ce métal que par des méthodes d'approximation progressive (cristallisation fractionnée des bromures). Il se distingue du baryum d'abord par sa radioactivité énorme, ensuite par son spectre. Il donne à la flamme du bec Bunsen une coloration rouge, tandis que le baryum la colore en vert. On ne le connaît pas encore à l'état métallique, car il ne se trouve dans les minerais en question qu'en quantités extrêmement petites. Le poids de combinaison du radium est $R = 225$.

La propriété la plus remarquable du radium consiste en ce que toutes ses combinaisons dégagent continuellement de l'énergie : cette énergie se manifeste d'abord sous la forme des radiations que nous avons décrites ; mais, finalement, quand ces radiations sont absorbées par d'épaisses enveloppes métalliques, elles se transforment en chaleur. Un gramme de radium dégage en chiffres ronds 100^{Cal} , soit 418^{kJ} par heure, ce qui fait un peu plus de un million d'ergs par seconde. Comme on ne pouvait trouver de source extérieure à cette énergie, la loi de la conservation de l'énergie a paru violée par ces phénomènes, jusqu'à ce que *Ramsay* et *Soddy* eussent découvert qu'il se forme de l'hélium aux dépens du produit contenant du radium, proportionnellement au dégagement d'énergie. On peut donc admettre qu'il s'agit ici d'une véritable transmutation, telle qu'en avaient cherché vainement les alchimistes ; en d'autres termes, de la transformation d'un élément en un autre. Il n'y a rien de contradictoire à ce que cette réaction, jusqu'à présent inconnue, soit liée à un dégagement d'énergie de grandeur extraordinaire : l'énergie ainsi dégagée est plusieurs millions de fois plus grande que celle que fournit, en se transformant en eau, une quantité de gaz tonnant équivalant à la quantité d'hélium formé. On n'a pu constater jusqu'à présent de diminution dans le poids du radium : en partant d'hypothèses vraisemblables, on peut calculer que la « durée moyenne de vie », en entendant par là l'inverse de la fraction qui se transforme en une seconde, est pour le radium d'environ 1500 ans, si bien qu'on ne pourrait constater de diminution de poids mesurable qu'en étudiant pendant plusieurs années des quantités assez considérables de radium.

L'hélium n'est pas le produit immédiat de la transmutation spontanée du radium : il se forme d'abord des matières intermédiaires de stabilité beaucoup moins grande. Ces matières se comportent en somme comme des éléments gaz eu, plus exactement comme des gaz

du type de l'argon ou de l'hélium. On les appelle *émanations*. L'émanation du radium a un poids molaire d'environ 160 (en évaluant ce poids d'après des expériences de diffusion); on peut la condenser à la température de l'air liquide; elle a un spectre propre, du même genre que celui de l'hélium; mais sa « durée moyenne de vie » n'est que de 128 heures. En se transformant elle donne encore quelques stades intermédiaires de stabilité encore plus petite, de sorte qu'au total on passe par environ cinq stades différents, qui se distinguent par leurs « durées de vie » inégales.

On constate des faits analogues pour l'uranium et le thorium. Ces faits donnent lieu de supposer que l'uranium et le thorium, éléments bien connus, n'ont eux-mêmes qu'une existence passagère, puisqu'ils se trouvent dans un état de transformation spontanée avec dégagement d'énergie. Leur produit ultime de transformation paraît être l'hélium, car on trouve toujours de l'hélium dans les minerais qui contiennent ces deux éléments. En comparant l'intensité de leur radiation avec celle du radium et de l'émanation, on arrive à conclure que leur durée moyenne de vie doit être très grande, de l'ordre d'un milliard d'années ('). Cette durée est plus grande que celle que les géologues admettent pour le développement de la terre.

Tungstène. — Cet élément a été découvert en 1781 par Scheele. On obtient le tungstène métallique en réduisant son oxyde dans un courant d'hydrogène ou de carbone. C'est un métal gris, très peu fusible, dur; sa densité est 16. Grâce à ces deux dernières propriétés, il pourrait servir à fabriquer des projectiles; mais son peu de fusibilité empêche qu'on puisse le travailler. On l'emploie dans l'industrie en l'ajoutant à l'acier (acier au tungstène). Son poids de combinaison est $W = 184$.

Le tungstène forme des combinaisons multiples dans lesquelles il présente des valences diverses, variant de 2 à 6. Les degrés inférieurs ont des propriétés basiques; la combinaison oxygénée la plus riche est très nettement un anhydride d'acide. Elle est le degré le plus stable.

Le *trioxyde de tungstène* WO_3 , anhydride de l'acide tungstique, se prépare en traitant par d'autres acides les sels de l'acide tung-

(') On entend dire assez souvent que si ce phénomène avait eu lieu de toute éternité, il devrait être complètement accompli. La réponse est que la notion d'éternité n'a pas de signification physique précise. Dans une série de temps dont on ne connaît les limites ni dans un sens ni dans l'autre, le présent peut se trouver en n'importe quel point.

stique, dont on trouve certaines quantités dans la nature. C'est une poudre jaune, qui est très peu soluble dans l'eau, mais se dissout bien dans les alcalis. Suivant la température de précipitation on obtient (à chaud), soit l'anhydride, soit les hydrates $\text{WO}(\text{OH})_4$, et $\text{WO}_2(\text{OH})_2$.

En dissolvant de l'oxyde ou de l'hydrate dans une quantité correspondante de solution de potasse ou de soude, et en évaporant jusqu'à cristallisation, on peut obtenir les tungstates normaux K_2WO_4 et Na_2WO_4 à l'état de cristaux hydratés. Mais ils se transforment avec une facilité extraordinaire en sels de composition plus compliquée : l'acide tungstique forme des acides condensés, dont une partie cristallise avec les tungstates normaux en formant des sels doubles.

Les tungstates normaux existent dans la nature et constituent les minerais de tungstène. Le composé ferreux FeWO_4 (qui contient généralement du manganèse) s'appelle *wolfram* ; le composé calcique CaWO_4 est la *scheelite* ; le tungstate de plomb est le minerai plombifère de Scheele.

Si l'on fait bouillir une solution de tungstate alcalin avec du trioxyde de tungstène en excès, de grandes quantités de trioxyde sont absorbées, et il se forme des *métatungstates* de formule $\text{M}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$; ces sels contiennent l'ion tungstique condensé $\text{W}_4\text{O}_{13}''$, qui est très stable, et dont les réactions diffèrent totalement de celles de l'ion tungstique normal WO_4' . En particulier, les métatungstates dissous ne sont pas précipités par les acides. En traitant par l'acide sulfurique du métatungstate de baryum, sel peu soluble, on obtient une solution d'acide métatungstique ; par évaporation, cette solution donne de l'acide métatungstique en cristaux jaunes extrêmement solubles.

L'acide tungstique dit *colloïdal* est un composé distinct de l'acide métatungstique ; on l'obtient en dialysant la solution d'un tungstate normal, mélangée d'un peu d'acide chlorhydrique ; le liquide se dessèche en une masse gommeuse qui dans l'eau se redissout en donnant un liquide visqueux ; il n'a pas de goût acide, mais il n'est pas précipité de sa solution, comme les matières colloïdales, par des sels ou d'autres substances. D'ailleurs, sa solution présente un abaissement mesurable du point de congélation, d'après lequel cet acide répondrait à la formule $\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$; mais cette formule est douteuse.

Outre ces diversités, l'acide tungstique en présente encore d'autres, qui s'expliquent par l'extrême facilité avec laquelle il forme, avec d'autres acides, des acides complexes. On a surtout étudié ceux qu'il

forme avec l'acide silicique; mais il en forme aussi avec les acides phosphorique, arsénique, vanadique, iodique, borique, etc. La composition de ces acides doubles est celle des acides que nous venons d'indiquer, plus un certain nombre, généralement assez grand, de poids de combinaison de WO_3 ; la basicité de l'autre acide paraît rester la même, mais il semble que les acides complexes ainsi formés soient en général notablement plus forts que les acides dont ils proviennent. La description spéciale de ces divers composés nous entraînerait trop loin.

Si l'on traite par le zinc des tungstates en solution acide, le liquide prend une coloration bleu sombre qui devient brune si l'on pousse davantage la réduction. Il contient alors l'ion tétravalent W^{IV} . Par l'action des oxydants on reconstitue facilement l'ion tungstique.

En réduisant modérément le tungstate de sodium (par fusion avec de l'étain), on obtient des composés très divers répondant à la formule générale $Na_m(WO_3)_n$; ils ont tous un bel éclat métallique et des teintes qui diffèrent suivant leur richesse en tungstène; ils conduisent l'électricité comme des métaux et sont extrêmement résistants à l'eau, aux acides et aux bases. On les emploie sous le nom de *bronzes au tungstène*.

Chlorures de tungstène. — En chauffant dans un courant de chlore du tungstène métallique, tenu soigneusement à l'abri de l'oxygène, on obtient l'hexachlorure WCl_6 en cristaux d'un noir violet, qui fondent à 275° et bouillent à 347° . Comme la vapeur contient un peu de chlore libre, si l'on distille à plusieurs reprises, il se produit, avec dégagement de chlore, le degré inférieur WCl_5 , qu'on appelle *pentachlorure de tungstène*; il se présente en aiguilles cristallines, d'un noir verdâtre, qui fondent à 248° et bouillent à 276° . Ce pentachlorure lui-même cède facilement du chlore, et, si on le distille dans un courant de gaz inactif, il laisse comme résidu une masse gris brun non volatile qui est du tétrachlorure WCl_4 . Traité par un réducteur comme l'hydrogène, ce composé se transforme finalement en bichlorure WCl_2 , qui a le même aspect.

Outre ces composés, on obtient facilement, en présence d'oxygène ou d'eau, les oxychlorures de tungstène; ce sont deux composés qui ont pour formules $WOCl_4$ et WO_2Cl_2 . Le premier forme de longues aiguilles rouges sombres, qui fondent à 210° et bouillent à 228° ; le second, comparable au chlorure de chromyle, se présente en feuilles d'un jaune clair; son point de fusion, supérieur à sa température de sublimation, est au voisinage de 260° . Par distillation il se transforme

facilement en oxychlorure $WOCl_4$, et l'on a comme résidu du trioxyde de tungstène. Les deux oxychlorures sont décomposés par l'eau, avec réaction vive, en acide tungstique et acide chlorhydrique.

Composés du tungstène et du soufre. — Les propriétés acides du tungstène se manifestent aussi dans les composés qu'il forme avec le soufre : il existe des thiotungstates, dans lesquels les oxygènes des tungstates sont remplacés successivement par du soufre.

En faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans la solution d'un tungstate alcalin, on n'obtient le thiotungstate correspondant M_2WS_4 , que s'il se forme du sulfhydrate alcalin en excès. S'il n'y a pas d'excès de sulfhydrate, lorsqu'on dilue la solution aqueuse, le soufre du thioacide cède par degrés la place à de l'oxygène ; en même temps il se forme de l'hydrogène sulfuré. L'ion thiotungstique a une couleur jaune ; cette couleur pâlit à mesure que le soufre est remplacé par de l'oxygène.

Si l'on mélange des acides à des thiotungstates, il se précipite du sulfure de tungstène et il se dégage de l'hydrogène sulfuré, parce que l'acide thiotungstique qui se forme d'abord se décompose comme d'ordinaire en ces deux parties constitutives. On obtient ainsi le trisulfure de tungstène à l'état de précipité brun, amorphe, qui forme dans l'eau une solution colloïdale.

Le soufre et le tungstène donnent encore à haute température un sulfure inférieur WS_2 ; il se présente en feuilles grises, semblables à du graphite, et qui sont très stables.

Molybdène. — C'est Scheele qui a établi l'individualité chimique du molybdène comme celle du tungstène, bien que le molybdène métallique n'ait été préparé que plus tard.

Le molybdène est très analogue aux autres éléments de la même famille par la diversité de ses combinaisons : il peut réagir avec des valences diverses, variant de 2 à 6. Ici encore les composés du type hexavalent sont les plus stables.

Le poids de combinaison du molybdène est 96, 0.

Le *molybdène métallique* se prépare par réduction de son oxyde dans un courant d'hydrogène ; on obtient ainsi un métal blanc, très peu fusible, qui comme le fer devient plus fusible et très dur en fixant du carbone. Les acides dilués ne l'attaquent pas, l'acide azotique l'oxyde. Dans la série des tensions, il paraît se ranger dans le voisinage du plomb.

Trioxyde de molybdène. — Ce composé, anhydride de l'acide molybdique, s'obtient à l'état brut par grillage du sulfure de molybdène

qui existe dans la nature; on le purifie par dissolution dans l'ammoniaque et grillages réitérés. C'est une matière blanche qui devient jaune quand on la chauffe; au rouge elle fond, puis se volatilise. L'hydrogène et le charbon la réduisent facilement à l'état métallique.

Le trioxyde de molybdène est l'anhydride d'une série d'acides, composés de cet oxyde et des éléments de l'eau, unis suivant des proportions diverses. Tandis que dans le cas des acides tungstiques on pouvait au moins définir une forme bien caractérisée et stable, l'acide métatungstique, pour le molybdène on ne connaît pas de composé de ce genre; il semble que les divers polyacides molybdiques se transforment rapidement et facilement les uns dans les autres. Les composés qu'on rencontre le plus souvent sont ceux de l'acide trimolybdique $H_2Mo_3O_{10}$.

L'anhydride molybdique se prête tout particulièrement à la formation d'acides complexes, et il semble qu'il donne des composés de ce genre pour ainsi dire avec tous les autres acides. En effet, tandis que le trioxyde de molybdène pur et ses hydrates ne sont guère solubles dans l'eau, on en obtient des solutions abondantes dans les acides purs; par suite les sels molybdiques ne donnent pas de précipités d'acide molybdique quand on les mélange d'acides en excès.

Parmi ces combinaisons complexes, la plus connue est l'acide phosphomolybdique $H_3PO_4 \cdot 10MO_3$. Outre ce composé à $10MO_3$, il en existe d'autres à $11MO_3$ et à $12MO_3$; leurs propriétés sont tout à fait analogues.

On obtient les sels d'ammonium de ces acides, qui sont très peu solubles, lorsqu'on chauffe une solution acide de molybdate d'ammonium avec un liquide contenant de l'acide phosphorique. Le liquide se colore en jaune et donne un précipité jaune pulvérulent qui est le sel d'ammonium en question. Comme il arrive souvent pour la formation de composés complexes, la réaction n'est pas instantanée, elle demande un temps assez long pour s'accomplir.

Comme la précipitation réussit en solution acide et que pour très peu d'acide phosphorique on obtient une très grande quantité de précipité, on se sert de cette réaction pour déceler l'acide phosphorique en chimie analytique. Il faut avoir soin que l'acide molybdique soit en excès, car autrement il peut se former des combinaisons solubles.

On peut préparer l'acide phosphomolybdique libre au moyen de son sel d'ammonium en chauffant ce sel avec de l'eau régale: l'ammoniaque est détruit et il se dégage de l'azote. La solution évaporée donne de beaux cristaux d'acide libre. On peut aussi obtenir cet

acide en chauffant un mélange en proportion convenable d'acide phosphorique et d'acide molybdique. Les acides pyro et métaphosphoriques ne donnent pas ce composé. L'acide libre est jaune, très soluble dans l'eau; avec les alcaloïdes (composés organiques à propriétés basiques, qui dérivent de l'ammoniaque et qui ont généralement des actions physiologiques violentes) il donne des précipités; aussi l'emploie-t-on comme réactif de ces substances.

Oxydes inférieurs. — Si l'on introduit du zinc dans la solution aqueuse d'acide molybdique, le liquide se colore d'abord en bleu, et la réduction se poursuivant il passe par différentes couleurs et arrive finalement au brun. A ce moment le liquide contient un sel de l'ion molybdène Mo^{+++} , qui est trivalent. Par une réduction très énergique on peut arriver encore un peu plus loin, mais la solution ainsi obtenue s'oxyde avec une extrême facilité.

En réduisant au rouge vif, par le gaz hydrogène, du trioxyde de molybdène, on obtient à l'état de poudre noire le *sesquioxyde* correspondant Mo_2O_3 . Si l'on maintient seulement une température modérée, il se forme du bioxyde MoO_2 , qui se présente en une masse cristalline, de teinte variant entre le violet et la couleur cuivre. Entre ce composé et le trioxyde se placent les composés de couleur bleue qui prennent facilement naissance par réduction du trioxyde; ces composés, de formules diverses, ne peuvent être caractérisés avec la rigueur désirable.

Composés du molybdène et du chlore. — On ne connaît pas de chlorure qui corresponde au trioxyde de molybdène; le plus haut degré de combinaison du molybdène avec le chlore est le *pentachlorure* $MoCl_5$.

En chauffant doucement du molybdène métallique dans un courant de chlore, on obtient ce composé à l'état de vapeur rouge sombre; cette vapeur se condense en un liquide qui bout à 268° , et qui à 194° se solidifie en cristaux vert sombre. Avec l'eau, ce chlorure réagit très vivement et donne une solution bleue; mélangée d'un alcali, cette solution donne un précipité brun de tétrahydrate de molybdène; il reste en solution un molybdate.

Chauffé avec précaution dans un courant d'hydrogène, le pentachlorure se transforme en *trichlorure de molybdène*; ce corps se présente en masses d'aspect très analogue au phosphore rouge. Si l'on chauffe plus fort, le trichlorure se décompose en *bichlorure*, composé peu volatil qui reste dans le récipient, et en *tétrachlorure* qui se volatilise. Le bichlorure est une masse jaune non cristalline,

le tétrachlorure est une poudre brune. Tous ces chlorures sont décomposés par l'eau avec réaction violente.

Outre les chlorures il existe encore un certain nombre d'oxychlorures dont quelques-uns se forment très facilement. Le composé MoO_2Cl_2 est jaune blanc ; on l'obtient en chauffant un mélange de trioxyde de molybdène avec du charbon dans un courant de chlore. Il se forme en même temps le composé violet $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ et le composé vert MoOCl_3 ; la volatilité de ces substances augmente avec la richesse en chlore ; le dernier se volatilise déjà au-dessous de 100° .

Le trioxyde de molybdène se volatilise très facilement entre 150° et 200° dans un courant de gaz chlorhydrique ; cela tient à la formation d'un composé $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{Cl}_2 = \text{MoO}_3 + 2\text{HCl}$.

Les sels molybdiques eux aussi sont complètement décomposés : l'acide molybdique s'échappe et il reste un chlorure du métal considéré.

Composés du molybdène et du soufre. — On trouve dans la nature le composé MoS_2 ; il forme ce qu'on appelle la *molybdénite*. C'est une substance d'un gris noir, ressemblant au graphite ; elle sert de point de départ pour la préparation des autres composés du molybdène.

Si l'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans des solutions de molybdates alcalins, le liquide prend une coloration rouge brun intense ; il contient alors le *thiomolybdate* correspondant au métal. Les sels de l'acide thiomolybdique présentent autant de diversité que ceux de l'acide molybdique en ce qui concerne la proportion entre l'acide et la base ; aussi la description isolée de ces divers composés nous entraînerait-elle trop loin. En précipitant leurs solutions par un acide, on produit un dégagement d'hydrogène sulfuré ; le précipité obtenu est du *trisulfure de molybdène*, matière rouge brun qui forme dans l'eau pure une solution colloïdale.

CHAPITRE XLIII.

OR ET GROUPE DU PLATINE.

Généralités. — Les métaux que nous étudierons dans ce Chapitre forment avec l'argent le groupe des *métaux nobles*. On comprend sous ce nom les métaux qui ne s'unissent à l'oxygène de l'air ni à basse ni à haute température, et qui même dans d'autres circonstances n'entrent que difficilement en combinaison. En d'autres termes, ce sont les éléments métalliques qui à l'état d'éléments contiennent beaucoup moins d'énergie libre que leurs composés.

Bien entendu cette définition n'a pas une valeur tout à fait générale, car la différence d'énergie libre entre les composés et leurs parties constitutives dépend de la nature de ces composés. Et en fait nous constatons que par rapport à certaines substances les métaux nobles se comportent comme des métaux communs, c'est-à-dire qu'ils entrent spontanément en combinaison. Parmi ces substances qui ont de l'action sur les métaux nobles, se rangent en particulier celles qui les font passer à l'état de combinaisons *complexes*.

De tous les éléments réunis dans le Chapitre, l'or seul occupe une position assez isolée; les six métaux du groupe du platine, au contraire, forment un ensemble bien ordonné composé de trois couples. Ce groupe est représenté dans son ensemble par le Tableau ci-dessous où les éléments particulièrement semblables sont placés en regard l'un de l'autre. L'ordre résultant de l'analogie chimique correspond à celui des poids de combinaison :

Palladium.....	106,5	Platine.....	194,8
Rhodium.....	103,0	Iridium.....	193,0
Ruthénium.....	101,7	Osmium.....	191

Or. — L'or se présente dans la nature presque uniquement à l'état d'élément; en raison de ses propriétés frappantes et malgré sa rareté, il peut être regardé comme le métal le plus anciennement connu et le premier utilisé.

L'or est un métal jaune brillant, dont la densité est 19,3, et qui fond à 1035°. Il reste intact à l'air à toutes les températures; l'humidité elle non plus n'a aucune influence sur son éclat. En raison de son inaltérabilité et de sa rareté, il a dès longtemps été employé comme moyen de fixer les valeurs et de les conserver. Il est actuellement adopté par presque tous les pays comme base du système monétaire.

Les acides dilués ou concentrés n'attaquent pas l'or; aussi l'obtient-on comme résidu (à l'état de poussière brune), quand on traite un minerai contenant de l'or par de l'acide azotique, ou par de l'acide sulfurique concentré, dont l'action est la même. Au contraire, il se dissout assez facilement dans tous les liquides qui dégagent du chlore libre. Le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique possède cette propriété (p. 401, t. I); et sous le nom d'*eau régale* (parce qu'il dissout le « roi des métaux ») il sert à la préparation des composés de l'or.

Parmi les propriétés mécaniques de l'or, la plus remarquable est sa ductilité, qui permet d'obtenir par laminage ou martèlement de l'or en feuilles extrêmement minces. Ces feuilles d'or sont transparentes pour la lumière verte. On obtient des couches d'or encore plus minces en faisant déposer par des procédés chimiques de l'or en solution. L'or finement subdivisé, tel qu'il apparaît par réduction sur la peau qu'on a aspergée d'une solution d'or, est rouge violet. On tire parti de ce fait en photographie pour donner aux images positives faites d'argent brun finement divisé, la teinte brun violet bien connue. Dans ce but on traite les images par une solution d'or neutre ou basique très diluée; l'or est précipité par l'argent métallique de l'image, et l'argent forme le sel d'argent correspondant au sel d'or employé.

L'or qui se dépose des solutions à l'état de précipité très fin est ordinairement bleu par transparence, tandis que par diffusion de la lumière incidente il a une teinte brune. D'ailleurs, si le précipité est à l'état très dilué, on obtient des solutions rouge pourpre d'or colloïdal, qui sont précipitées par les sels et qui présentent les propriétés générales des solutions colloïdales.

Le moyen le plus simple d'obtenir des solutions de ce genre consiste à faire passer un arc électrique entre des électrodes d'or dans de l'eau qu'on a mélangée de traces d'un alcali.

L'or se dissout encore à l'état colloïdal dans le verre coulé; c'est ainsi qu'il forme le verre rubis, à belle coloration rouge. Enfin on connaît depuis longtemps, sous le nom de *pourpre de Cassius*, une

solution solide d'or colloïdal dans l'acide stannique, qui s'obtient en précipitant des solutions d'or par du sous-chlorure d'étain, et qui sert dans la peinture sur porcelaine.

Le poids de combinaison de l'or est $\text{Au} = 197,2$.

Composés de l'or. — On n'a pas encore de notions satisfaisantes sur les ions que forme l'or. On sait que l'or agit comme monovalent et comme trivalent; on admet aussi l'existence de l'ion or trivalent $\text{Au}^{\cdot\cdot}$ dans les solutions des composés trivalents (les composés où l'or est monovalent ne sont pas sensiblement solubles dans l'eau); mais on ignore quelle est dans ces solutions la proportion de l'ion $\text{Au}^{\cdot\cdot}$ par rapport aux autres ions de composition complexe, auxquels l'or donne aisément naissance.

Le composé de l'or le plus connu est le *chlorure d'or*, qui se forme lorsque l'or se dissout dans l'eau régale. Il se produit une solution jaune dont on peut retirer, en l'évaporant avec précaution, l'*acide chloraurique* HAuCl_4 , en cristaux jaunes qui se dissolvent facilement. Si l'on chauffe un peu plus fort, du gaz chlorhydrique s'échappe et il reste du *trichlorure d'or* AuCl_3 à l'état de masse cristalline brune, également bien soluble. Sa solution aqueuse a une réaction acide; elle contient l'or à l'état d'anion complexe. Cet anion a pour formule AuOCl_2^- : le trichlorure s'unit avec l'eau de la solution en formant le composé H_2AuOCl_3 qui se dissocie partiellement en ses ions. Il ne semble d'ailleurs pas que tout le chlorure d'or dissous subisse cette transformation.

L'*acide chloraurique* HAuCl_4 est beaucoup mieux caractérisé: de lui dérivent un grand nombre de sels bien cristallisés de l'anion AuCl_4^- , que d'ailleurs on dénomme ordinairement comme des « chlorures d'or doubles ». On les obtient en faisant agir la solution d'acide chloraurique sur des sels quelconques des bases considérées, en général sur les chlorures de ces bases; ils servent souvent à caractériser les bases organiques.

Parmi les sels de l'ion chloraurique, il faut citer le sel de potassium, qui suivant les conditions de cristallisation renferme plus ou moins d'eau (séché sur l'acide sulfurique, il donne des cristaux anhydres). Il faut citer encore le sel de sodium $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, employé sous le nom de « sel d'or » en photographie (p. 381, t. II).

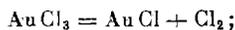
Les bases fortes décomposent aussi bien le trichlorure d'or que l'acide chloraurique; il se forme un précipité jaune brun, impur, d'hydrate d'or $\text{Au}(\text{OH})_3$, soluble dans un excès de base, parce qu'il a des propriétés faiblement acides. On a pu obtenir à l'état solide

l'*aurate de potassium* K AuO_2 qui se forme dans ces conditions : c'est un sel de couleur claire qui, sous l'action des poussières, etc., donne facilement de l'or métallique.

En précipitant le trichlorure d'or par de la baryte, on obtient l'*aurate de baryum*, sel peu soluble qui, traité par de l'acide azotique dilué, donne un résidu d'hydrate d'or assez pur. Ce résidu ne se dissout pas dans les acides dilués, mais il se dissout dans l'acide azotique concentré, en formant un acide auroazotique, analogue à l'acide chloraurique. Le trihydrate d'or doit donc être considéré comme un hydrate essentiellement acide.

Les réducteurs de toute espèce, comme les sels ferreux, l'acide sulfureux, l'acide oxalique, en agissant sur les solutions d'or, précipitent de l'or métallique qui, suivant les conditions de l'expérience, se présente à l'état de précipité jaune d'éclat métallique, ou de poudre brune. Le début de la précipitation est toujours signalé par la coloration bleue par transparence de l'or colloïdal.

Protochlorure d'or. — En chauffant avec précaution du trichlorure d'or jusqu'à 180° , on obtient du *protochlorure d'or* AuCl , suivant l'équation



c'est une poudre jaune blanc; elle ne se dissout pas dans l'eau, mais elle se décompose, suivant l'équation



en trichlorure d'or, qui se dissout, et en or métallique, qui reste non dissous. Le protochlorure d'or forme avec les chlorures alcalins des sels complexes qu'on peut déduire de l'ion chloraureux AuCl_2^- . On les obtient en chauffant avec précaution les composés correspondants de l'ion chloraurique; mais ces sels aureux, en se dissolvant dans l'eau, subissent absolument la même décomposition que le protochlorure d'or.

Composés sulfurés. — En raison de l'action réductrice de l'hydrogène sulfuré, les composés sulfurés de l'or monovalent sont plus stables et plus faciles à préparer que les composés de l'or trivalent. On obtient du sulfure aureux Au_2S mélangé de soufre en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans une solution bouillante de trichlorure d'or. C'est un précipité sombre qui se dissout à l'état colloïdal dans l'eau pure en formant un liquide brun. Cette solution n'a pas les réactions d'un sulfure; elle ne contient donc des ions qu'en quantités extrêmement petites.

Le sulfure aureux s'unit avec les sulfures alcalins en formant des thio-sels. Ces sels, dont la formule générale est $MAuS$, sont solubles dans l'eau, mais en présence de l'air ils se décomposent vite par oxydation. En faisant fondre de l'or avec des sulfures alcalins, on le rend soluble par suite de la formation de ces composés. Ces substances sont instantanément décomposées par les acides.

Si l'on traite à froid, par de l'hydrogène sulfuré, une solution de trichlorure d'or, il se précipite un composé de l'or plus riche en soufre, qui répond à peu près à la formule AuS ou Au_2S_2 . C'est une masse noire, amorphe, qui, si on la chauffe, se décompose en or et en soufre; elle est insoluble dans les acides; on peut la faire passer à l'état de solution colloïdale en la traitant par le cyanure de potassium, puis par l'eau pure. Ce précipité se dissout dans le sulfure d'ammonium jaune, mais non dans le sulfure d'ammonium incolore : il donne le *thio-aurate d'ammonium* NH_4AuS_2 .

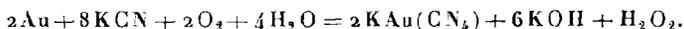
Composés complexes de l'or. — Comme le montre la description des composés de l'or les plus simples, les sels dérivant de l'or sont déjà en général de nature complexe; en d'autres termes, l'or n'y entre pas à l'état d'ion élémentaire. Outre ces substances, il existe encore un grand nombre de composés complexes de l'or; en particulier, le cyanogène et le soufre en forment très facilement.

En général les composés de l'or se dissolvent bien dans le cyanure de potassium; ils forment principalement deux séries de sels, les aurocyanures et les auricyanures. Les sels de la première série peuvent être déduits de l'ion *aurocyanique* $Au(CN)_2$, qui correspond à l'ion argento-cyanique; on les obtient en dissolvant dans des cyanures alcalins des composés de l'or monovalent. Les sels de la seconde série sont des sels de l'ion *auricyanique* $Au(CN)_4$; ils se forment à partir des composés de l'or trivalent et des cyanures; ce sont les plus connus et les plus importants. Pour aucune des deux séries on n'a préparé l'acide libre; mais on connaît un certain nombre de sels. Ces sels sont incolores; ils ne présentent pas les réactions ordinaires de l'or; en particulier, ils ne sont pas, à beaucoup près, aussi faciles à réduire que les composés ordinaires de l'or.

Le sel de potassium $KAu(CN)_4$ cristallise avec $1\frac{1}{2}H_2O$ en tablettes incolores et solubles; il est important dans l'industrie à deux points de vue. D'une part, il sert à dorer galvaniquement les autres métaux; à cet égard, il présente les mêmes avantages que l'argenticyanure de potassium pour l'argenture galvanique. D'ordinaire, on ne commence pas par le préparer à part : on électrolyse du cyanure de potas-

sium entre des électrodes d'or jusqu'à ce qu'il s'en soit formé dans le bain électrolytique une quantité suffisante. Cette formation a lieu à l'anode; en effet, à l'anode, le cyanure de potassium donne du cyanogène qui immédiatement forme avec l'or du cyanure d'or, lequel se dissout dans le cyanure de potassium en excès en formant de l'auricyanure de potassium. En même temps, à la cathode, il se dégage de l'hydrogène et il se forme de la potasse, dont il faut se débarrasser en ajoutant un acide.

Une autre propriété importante de ce sel consiste en ce que l'or métallique, dans une solution diluée de cyanure de potassium et sous l'influence de l'oxygène de l'air, se dissout en formant de l'auricyanure de potassium, suivant l'équation



Comme le montre cette équation, il se forme, outre ce sel d'or, de la potasse et du peroxyde d'hydrogène. Nous avons déjà indiqué que la production de peroxyde d'hydrogène dans les oxydations par l'oxygène libre est un phénomène fréquent (p. 188, t. I). On applique en grand cette réaction pour extraire l'or quand, par suite de sa provenance, il est dans un état de si fine subdivision qu'on ne peut l'obtenir ni par lavage ni par amalgamation (*voir plus loin*). C'est ainsi, en particulier, qu'on extrait l'or dans le sud de l'Afrique. Des solutions ainsi obtenues (il faut employer du cyanure de potassium très dilué) on reprécipite l'or par électrolyse.

A l'égard de la solution de cyanure de potassium, l'or se comporte donc comme un métal commun, puisqu'il s'y dissout sous l'action simultanée de l'oxygène de l'air, à peu près comme le cuivre se dissout dans l'acide chlorhydrique sous l'action de l'air. Cela tient à ce qu'il passe à l'état de composé complexe, et que la concentration de l'ion élémentaire or est extrêmement faible dans la solution. Nous avons déjà signalé précédemment que, plus la concentration de l'ion métallique est faible dans une solution, plus le métal se comporte par rapport à cette solution comme un métal commun (p. 310, t. II). Cette remarque ne s'applique pas seulement aux propriétés électriques, qui ne sont d'ailleurs qu'une expression des propriétés chimiques; elle est également vraie pour tous les phénomènes chimiques.

On peut donner de ces faits l'interprétation générale suivante : Nous avons souvent insisté sur ce point que toute matière possible a une tendance à se former d'autant plus grande que sa concentration est plus petite là où elle pourrait se former. Par suite, les con-

ditions nécessaires étant données, il doit inévitablement se produire des traces de toutes les matières qui peuvent exister dans ces conditions.

Or, les métaux nobles sont ceux pour lesquels, dès que les ions atteignent des concentrations encore trop petites pour être mesurables, la tendance à la production de nouvelles quantités d'ions se trouve déjà arrêtée. C'est pour cela que l'or se comporte dans les acides ordinaires comme un métal insoluble. Mais si, dans certaines circonstances, les faibles quantités d'ions produites au début disparaissent d'elles-mêmes de la solution, en servant à la formation de composés complexes, il doit passer en solution de nouvelles quantités d'or, jusqu'à ce que se soit établie dans le liquide la concentration de l'ion or nécessaire pour l'équilibre. Ainsi, un métal noble ne se comportera comme commun que dans les solutions telles qu'il puisse former des composés complexes avec leurs parties constitutives ; et il agira d'autant plus en métal commun que ces composés complexes seront plus stables par rapport à l'ion métallique ou, en d'autres termes, que le composé complexe, pour une concentration donnée, émettra moins d'ion métallique. L'expérience a confirmé d'une façon générale cette manière de voir.

Nous avons en même temps l'explication du fait que l'or se dissout dans l'eau régale, tandis qu'il est insoluble ou plus exactement peu soluble dans l'acide azotique. L'acide chloraurique qui se forme est un composé complexe relativement stable, dans la solution duquel la concentration de l'ion or est très petite ; au contraire, la solution azotique contient plus d'ion or et est moins stable. Ainsi, si l'eau régale dissout l'or, ce n'est pas qu'elle soit un oxydant plus fort que l'acide azotique ; c'est que l'or est un métal moins noble par rapport à l'eau régale que par rapport à l'acide azotique. Il est encore moins noble par rapport à la solution de cyanure de potassium et à l'oxygène libre, matières qui par elles-mêmes ne sont nullement des oxydants très efficaces.

L'or forme encore des composés complexes avec les matières contenant du *soufre*. Nous avons déjà signalé les thioacides simples de l'or ; il nous reste encore à signaler le composé complexe que l'or forme avec les thiosulfates. En faisant agir une solution de thiosulfate (hyposulfite) de sodium sur du trichlorure d'or neutre, on obtient un sel de formule $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, qu'on peut précipiter de sa solution en ajoutant de l'alcool éthylique ; il a une odeur fade et ne présente pas les réactions des sels d'or ordinaires.

On peut également précipiter l'acide aurothiosulfurique corres-

pendant $\text{H}_2\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, en décomposant le sel de baryum (qu'on prépare comme le sel de potassium) par de l'acide sulfurique dilué.

Ces composés jouent un rôle en photographie : ils servent à « virer » les images positives d'argent ; ils font partie de ce qu'on appelle le *bain de virage*.

Métallurgie de l'or. — Comme dans la nature l'or se présente très généralement à l'état de métal pur, la préparation de l'or a été pendant longtemps une opération *mécanique* et non chimique. On traitait le sable aurifère par de l'eau courante ; le sable, plus léger, était entraîné et les pépites d'or, plus lourdes, restaient sur place. Lorsque l'or se trouvait non dans du sable mais dans une roche dure comme le quartz, il fallait pulvériser mécaniquement cette roche, à moins que l'on ne préférât faire fondre le tout en ajoutant des produits appropriés ; l'or étant la partie la plus lourde tombait au fond.

Mais souvent l'or se trouve dans un état de si fine subdivision que par lavage il est entraîné. Alors on peut l'extraire en le traitant par du mercure, dans lequel il se dissout ; on récupère ensuite le mercure par distillation.

Enfin, l'or encore plus finement divisé s'extrait au moyen de solutions de cyanure de potassium très diluées (p. 385, t. II).

L'or métallique ne s'emploie pas à l'état pur pour la fabrication des monnaies ou des parures, car il est trop mou. Il sert principalement dans les laboratoires pour faire fondre la potasse, car il résiste à la potasse ou à la soude fortement chauffées beaucoup mieux que le platine et aussi que l'argent. Dans ses usages ordinaires, l'or s'emploie allié à d'autres métaux, surtout au cuivre. La teneur en or des alliages monétaires est fixée par les lois ; les monnaies d'or allemandes contiennent 0,900 d'or.

Platine. — Parmi les six métaux du groupe du platine énumérés page 380, t. II, le *platine* lui-même est le plus abondant et le plus important. Comme l'or, on le trouve à l'état libre dans la nature et on le prépare par lavage. La « mine de platine » brute contient les six métaux du groupe en proportions variables, et il faut la soumettre à des procédés de séparation assez compliqués pour en retirer à l'état de pureté les parties constitutives.

Le platine est un métal gris blanc ; sa densité est 21,4 ; son point de fusion est au voisinage de 1770°. On peut le souder à la température du rouge clair ; on peut l'étirer en fils fins ; il possède une très grande résistance aux actions chimiques. En particulier, il n'est pas sensiblement dissous par les acides purs ; nous avons déjà signalé

qu'il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique bouillant (p. 341, t. I). Mais si l'acide sulfurique contient des oxydes d'azote, le platine est attaqué. L'eau régale dissout le platine, mais assez lentement. Il est aussi assez résistant à l'égard du chlore électrolytique. Au contraire, il est attaqué lorsqu'il peut se combiner avec du phosphore à la température du rouge; beaucoup de creusets de platine ont été perforés parce qu'on y avait porté au rouge des phosphates en présence de carbone. De plus, le platine est attaqué par la potasse ou la soude en fusion; au contraire, on peut faire fondre sans danger des carbonates alcalins dans du platine. Chauffé un certain temps au contact du carbone, le platine en absorbe une certaine quantité et devient cassant. Il se mélange avec les métaux réductibles en formant des alliages fusibles; il ne faut donc pas mettre des métaux très réductibles en contact avec des ustensiles en platine chauffés. A l'égard du gaz fluorhydrique le platine est indifférent.

Ces propriétés font du platine un métal très précieux pour les laboratoires et l'industrie; et, de fait, il est actuellement si employé dans l'industrie que son prix actuel est égal à plusieurs fois son ancienne valeur.

Dans les laboratoires, le platine est employé, sous forme de creusets, de capsules, de fils, de feuilles, aux usages les plus divers, en particulier dans les analyses exactes. En industrie, il servait autrefois principalement pour les chaudières de concentration dans les fabriques d'acide sulfurique. L'évolution actuelle de cette industrie vers le procédé à l'anhydride (p. 337, t. I) n'en exclut pas le platine, car le nouveau procédé lui aussi exige du platine, mais pour un autre but, comme catalyseur. De plus, dans l'électrolyse industrielle, on emploie souvent des électrodes de platine.

Le platine a aussi des applications très étendues grâce à ce fait que son coefficient de dilatation est presque identique à celui du verre. Pour cette raison, les fils de platine servent à conduire l'électricité à travers des appareils en verre qui doivent rester imperméables. Autrefois, on n'utilisait cette propriété que dans les appareils scientifiques, mais aujourd'hui on emploie des grandes quantités de platine à la fabrication des électrodes dans les lampes électriques à incandescence, dont l'intérieur doit être vide d'air. De plus, en électrotechnique, on emploie souvent du platine comme revêtement des contacts électriques: les surfaces de platine ne s'oxydent pas sous l'action des étincelles qui se produisent généralement à ces contacts, et elles conservent leur conductibilité.

Grâce à son point de fusion élevé, le platine ne fond pas dans les.

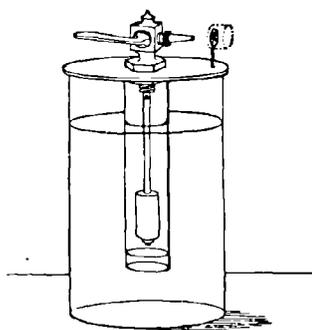
flammes ordinaires, même dans la partie la plus chaude du bec Bunsen. Au contraire, il fond facilement au chalumeau oxyhydrique (p. 121, t. I), et l'on applique ce procédé en grand dans l'industrie pour fusionner des morceaux de platine; les creusets qu'on emploie sont généralement en chaux vive.

La plupart des composés du platine se décomposent dès la température du rouge en laissant comme résidu du platine métallique; on obtient ainsi le platine en masses non fondues, finement subdivisées; c'est la *mousse de platine*. Sous cette forme, le platine manifeste des propriétés catalytiques très frappantes, qui consistent principalement à accélérer un grand nombre de réactions entre gaz. Nous avons déjà donné beaucoup d'exemples de ces actions catalytiques. La plus importante, au point de vue industriel, est la préparation de l'anhydride sulfurique grâce à la mousse de platine. Mais il faut bien remarquer que toutes les réactions lentes ne sont pas accélérées de la même manière par les catalyseurs de ce genre; au contraire, le rapport entre la réaction et le catalyseur, autant qu'on le connaît actuellement, varie suivant les cas.

Dobereiner, qui découvrit cette propriété, fit servir la mousse de platine à la fabrication de l'appareil à allumer qui porte son nom, et qui, à l'époque de sa découverte (1823), à laquelle il n'existait pas d'allumettes, a été très employé. Le principe de l'appareil est le suivant: un jet de gaz hydrogène, dirigé sur un morceau de mousse de platine, s'unit sous son action si rapidement à l'oxygène de l'air que le métal est porté au rouge et enflamme le gaz hydrogène. L'appareil à allumer de Dobereiner consiste donc, d'une part, en un générateur automatique d'hydrogène, chargé de zinc et d'acide sulfurique, et dont la figure 121 indique la disposition; d'autre part, en un morceau de mousse de platine placé dans une capsule en face du robinet de dégagement. Dans ces derniers temps, on a appliqué le même principe pour produire l'inflammation du gaz par simple ouverture d'un robinet (en particulier dans les becs de gaz à incandescence).

Comme les actions catalytiques du platine ont lieu à la surface, elles sont d'autant plus considérables, pour une quantité de métal donnée, que la surface est plus grande. C'est ce que l'on constate sur le platine finement subdivisé que l'on obtient en réduisant

Fig. 121.



par des matières organiques, par exemple par de l'acide formique (p. 481, t. II), des solutions alcalines contenant du platine. Le métal se dépose sous forme d'une poussière très molle que l'on appelle *noir de platine* à cause de sa couleur, et qui manifeste à un très haut degré les propriétés catalytiques dont nous avons parlé. Si l'on chauffe cette poudre au rouge, elle se prend et se transforme en mousse de platine grise.

Outre ses actions catalytiques, le noir de platine présente des actions d'absorption qui, par suite de sa fine subdivision et de la grande surface qui en résulte, sont aussi marquées que celles du charbon (p. 458, t. I). En raison de cette propriété, on a certaines difficultés à préparer du noir de platine pur.

Enfin, on obtient le platine à son état de plus fine subdivision en le pulvérisant sous l'eau au moyen de l'arc électrique (Bredig). Il se forme alors une solution colloïdale qui présente des actions catalytiques tout à fait analogues à celles des autres formes du platine, mais qui les manifeste déjà quand elle est en quantités extrêmement faibles. Il est facile de précipiter le platine de ces solutions en y ajoutant des sels, mais il perd alors une grande partie de ses propriétés catalytiques.

A ces actions catalytiques se rattache visiblement la propriété qu'a le platine de dissoudre de grandes quantités de différents gaz, et en particulier d'hydrogène. A travers le platine incandescent l'hydrogène diffuse avec la plus grande facilité ; mais, même à la température ordinaire, le platine, notamment à l'état de mousse ou de noir, peut absorber d'assez grandes quantités de ce gaz. De ce fait la faculté de réaction de l'hydrogène augmente considérablement, et ce gaz réagit énergiquement suivant la place qu'il occupe dans la série des tensions (il est voisin du plomb) : il précipite les métaux nobles de leurs sels par réduction, et forme les composés de l'hydrogène qui correspondent à ces sels, c'est-à-dire les acides. On ne doit pas admettre qu'il y ait là un changement dans les affinités chimiques ou le potentiel chimique de l'hydrogène : cette hypothèse, qu'on a pourtant souvent proposée, serait en contradiction avec les lois fondamentales de l'énergétique. En effet, s'il en était ainsi, on pourrait provoquer un dégagement d'hydrogène en l'absence du platine, puis faire rentrer l'hydrogène dans sa combinaison première en présence du platine, et l'on dépenserait pour la première opération moins de travail qu'on n'en gagne dans la seconde ; en d'autres termes, on pourrait obtenir, sans dépense d'énergie, autant de travail que l'on voudrait, ce qui est expérimentalement impossible.

L'explication du changement de propriétés de l'hydrogène en présence du platine se trouve plutôt dans l'accélération des réactions de ce gaz, en d'autres termes dans une action catalytique. A la température ordinaire, le gaz hydrogène réagit si lentement qu'il fait l'effet d'une matière chimiquement indifférente. Comme en présence du platine, on obtient en peu de temps la réaction qui autrement demanderait des heures ou peut-être des années, on a l'impression qu'il s'agit d'une variation du potentiel chimique.

Composés du platine. — Le platine forme deux séries de composés, selon qu'il agit comme bivalent ou comme tétravalent. Les composés du platine tétravalent sont les plus connus et les plus stables.

Le platine à l'état d'ion élémentaire ne se forme en quantités notables dans aucune de ces deux séries; au contraire, tous les composés assez stables de ce métal sont de nature complexe. La variété de ces composés complexes est extrêmement grande; nous n'en pourrions étudier ici qu'un petit nombre.

En dissolvant du platine dans de l'eau régale, on obtient une solution jaune rouge qui par évaporation donne des cristaux d'acide chloroplatinique H_2PtCl_6 . Ce composé est un acide fort, dibasique, qui ne contient pas d'ion chlore en quantité notable, car avec les sels d'argent il ne donne pas de précipité de chlorure d'argent, mais seulement un chloroplatinate d'argent Ag_2PtCl_6 . De plus, si l'on soumet à l'électrolyse une solution de cet acide ou d'un de ses sels, on constate que le platine se déplace vers l'anode et non vers la cathode, car au cours de l'électrolyse le liquide devient moins riche en platine au voisinage de la cathode, et plus riche en platine dans la région de l'anode (¹); cela prouve que le platine ne se trouve pas dans le liquide à l'état de cation.

Parmi les sels de l'acide chloroplatinique, nous avons déjà rencontré (p. 13, t. II) le chloroplatinate de potassium, sel peu soluble qui sert en analyse à précipiter et à doser le potassium. Ce sel cristallise en octaèdres anhydres du système cubique; il est beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid. En ajoutant de l'alcool éthylique à sa solution aqueuse, on l'en précipite presque entièrement.

(¹) Aux électrodes même, c'est le contraire qui parait se passer: du platine métallique se dépose à la cathode. Mais c'est là une réaction secondaire, qui a lieu parce que l'hydrogène amené par le courant à la cathode ne s'y dégage pas, mais réduit la solution de platine qui se trouve là, de sorte que le métal se dépose à la place de l'hydrogène.

Le chloroplatinate de sodium est très soluble dans l'eau ; il cristallise avec $6\text{H}_2\text{O}$. Le chloroplatinate d'ammonium se rapproche du chloroplatinate de potassium par sa faible solubilité ; on l'appelle *sel ammoniac de platine* ; il sert à séparer le platine des solutions de minerai de platine brut. La chaleur le décompose facilement d'une part en chlorure d'ammonium et en chlore, qui se dégagent, d'autre part en platine métallique, qui reste à l'état de mousse de platine (p. 389, t. II).

En chauffant avec précaution de l'acide chloroplatinique dans un courant de chlore, on obtient le *tétrachlorure de platine* PtCl_4 , à l'état de masse cristalline semblable à l'acide chloroplatinique, sauf qu'elle n'est pas déliquescente. Cette substance se dissout bien dans l'eau ; la solution, comme celle du chlorure d'or, contient un acide oxygéné, $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$, qui se forme par fixation des éléments de l'eau. Les solutions très diluées présentent cette propriété remarquable que leur conductibilité croît très rapidement sous l'action de l'éclairement ; cela tient probablement à des phénomènes d'hydrolyse avec formation d'acide chlorhydrique.

En mélangeant une solution d'acide chloroplatinique avec du carbonate de sodium en excès, puis en évaporant et en épuisant le résidu avec de l'acide acétique, on obtient l'hydrate platinique $\text{Pt}(\text{OH})_4$, à l'état de poudre rouge brun, soluble dans les acides forts, insoluble dans les acides faibles comme l'acide acétique, et soluble dans les alcalis. Les solutions de cet hydrate dans les acides contiennent des sels de platine qui sont très dissociés hydrolytiquement, et qui pourtant contiennent vraisemblablement un peu d'ion platinique Pt^{\dots} ; elles ont une couleur jaune brun. Les solutions dans les alcalis contiennent des *platinates*, c'est-à-dire des sels de l'acide H_2PtO_3 ; on a obtenu certains de ces platinates à l'état solide.

L'hydrogène sulfuré, agissant sur les solutions de composés platiniques, précipite à la longue du *sulfure de platine*, composé noir soluble dans un excès de sulfure alcalin avec formation d'un *thioacide* platinique de coloration brun sombre.

Des composés de l'ion chloroplatinique dérivent, sous l'action de réducteurs, les composés de l'ion *chloroplatineux* PtCl_2^+ . Ainsi, en chauffant une bouillie aqueuse de chloroplatinate de potassium mélangé de chlorure cuivreux, on obtient une solution de couleur sombre, d'où se déposent des cristaux rouge sombre du sel K_2PtCl_4 , qui est soluble dans l'eau. L'acide libre n'est connu qu'en solution ; l'anion PtCl_4^- a une couleur rouge rubis. Son sel de potassium sert en photographie à la production des « platinotypies », qui sont faites

en platine métallique. Dans ce but, on l'étale sur du papier, mélangé à de l'oxalate ferrique; la lumière réduit le sel ferrique en sel ferreux (p. 187, t. II). Si, ensuite, on révèle par une solution d'oxalate de potassium, le platine est réduit dans les régions où a eu lieu l'action de la lumière, et l'on obtient un positif de couleur gris noir, très résistant grâce à l'inaltérabilité du platine métallique à l'air et à la lumière. On peut aussi, au moyen d'une solution faiblement acide de chloroplatinite de potassium, transformer les clichés d'argent en clichés de platine, en d'autres termes les virer par le platine.

Sous l'action des alcalis, les solutions de chloroplatinites donnent un précipité noir d'*hydrate platineux* qui n'a pas de propriétés acides.

Le *chlorure platineux* PtCl_2 s'obtient en chauffant de l'acide chloroplatinique jusqu'entre 250° et 300° , ou en chauffant jusqu'à la même température de la mousse de platine dans un courant de chlore. C'est une poudre vert noir, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique, avec lequel il forme de l'acide chloroplatineux.

Si l'on fait arriver, sur du chlorure platineux, de l'oxyde de carbone, il se forme divers composés très remarquables, qui contiennent ces deux parties constitutives dans les rapports de 1 à 1, de 1 à 2 et de 2 à 3. Le premier se volatilise sans se décomposer dès 250° , et s'oppose par là d'une façon frappante à tous les autres composés du platine, qui ne se volatilisent pas, ou qui sont décomposés par la chaleur. Ce sont des matières cristallines, dont les couleurs vont du jaune au jaune rouge.

Si on laisse un certain temps à chaud une solution de chloroplatinite et de nitrite de potassium, il se dépose bientôt du *platino-nitrite de potassium* $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ en cristaux incolores assez peu solubles. On a aussi préparé à l'état libre l'acide $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$. Ses sels fixent encore facilement deux poids de combinaison d'halogènes.

Parmi le grand nombre d'autres séries de combinaisons complexes que forme encore le platine nous citerons seulement celles de l'*ammoniaque* et du *cyanogène*. Les composés ammoniacaux forment deux séries qui correspondent respectivement aux composés platineux et aux composés platiniques. D'après leurs formules empiriques ce sont des sels de platine, bivalents ou tétravalents, et contenant en outre de 1 à 4 poids de combinaison d'ammoniaque NH_3 , et souvent aussi de l'eau. D'ailleurs ils présentent des propriétés spéciales, ce qui montre que ce sont les sels de cations nouveaux, dans lesquels ni l'ammoniaque ni le platine n'ont leur réactions ordinaires. Ces composés sont très analogues aux composés correspon-

dants du cobalt (p. 224, t. II) : en particulier ils ont aussi ce caractère que les halogènes et les résidus acides qu'ils contiennent ne sont que partiellement séparés à l'état d'ions : ils entrent aussi d'une manière stable dans la composition du cation. On a pu préparer les hydrates de plusieurs de ces composés ; ce sont des substances solubles dans l'eau, à réaction fortement basique. Sur la théorie de ces composés, voir à la page 224, t. II.

Les composés complexes du platine et du *cyanogène* peuvent se déduire de l'ion *platinocyanogène* $\text{Pt}(\text{CN})_4^+$. Le sel de potassium de cet ion prend naissance quand on dissout du chlorure platineux dans une solution de cyanure de potassium, ou quand on fait fondre du cyanure de potassium avec de la mousse de platine ; c'est un sel jaune clair, dont la surface a des chatoyements bleus. Le sel de baryum prend naissance quand on mélange dans l'eau du chlorure platineux et du carbonate de baryum et que dans le liquide chaud on introduit de l'acide prussique. C'est un sel de couleur jaune vif, et dont la surface a des reflets violet bleuâtre. Le sel de magnésium, qu'on prépare d'une manière analogue, est rouge pourpre, avec un éclat métallique verdâtre ; tous les sels de la série présentent d'ailleurs des couleurs superficielles en rapport avec leurs formes cristallines. Le sel de baryum possède en outre une fluorescence extrêmement accusée ; il transforme en lumière visible non seulement les radiations ultra-violettes ordinaires, mais même les rayons Röntgen et les rayons uraniques (p. 370, t. II) ; il rend des services grâce à cette propriété.

En traitant par de l'acide sulfurique dilué la solution du sel de baryum, on obtient à l'état libre l'acide *platinocyanhydrique*. Incolore en solution, cet acide à l'état solide présente des colorations brillantes, variables selon la quantité d'eau qu'il contient.

Les sels de cette série fixent facilement deux poids de combinaison d'halogènes, qui sont seulement en combinaison lâche ; cependant la plupart des composés ainsi formés cristallisent bien.

Palladium. — Le palladium a été découvert en 1803 par Wollaston dans la mine de platine. C'est le moins noble des métaux du groupe du platine, car déjà l'acide azotique le dissout bien. Par la constitution de ses composés il est analogue au platine, car il est bivalent ou tétravalent ; mais les composés du palladium bivalent sont les plus stables.

Le palladium métallique a pour densité 11,8 ; il fond vers 1500°. C'est un métal analogue au platine, et qui a la propriété spéciale de

s'unir en grandes quantités à l'hydrogène, en formant un composé d'aspect métallique, dont la nature n'est pas encore suffisamment élucidée. C'est à 100° que la combinaison est la plus rapide; de plus, elle a lieu d'autant plus vite que le métal est plus finement subdivisé. Un volume de métal bien divisé absorbe environ 800 volumes d'hydrogène. Il y a encore plus d'hydrogène absorbé si l'on emploie le palladium comme cathode dans de l'acide sulfurique dilué; alors l'absorption est d'autant plus considérable que le courant est plus fort; une partie de l'hydrogène ainsi absorbé se dégage immédiatement après l'interruption du courant, une autre partie reste combinée d'une manière plus stable. Si l'on élève la température, l'hydrure de palladium se décompose en ses éléments, mais il ne suit pas la loi ordinaire des dissociations, d'après laquelle la pression ne dépend pas du degré de décomposition : dans ce cas particulier il y a une dépendance.

L'hydrogène absorbé par le palladium a une forte action réductrice; aussi a-t-on souvent admis qu'il se trouve dans un état spécial. En réalité, ici encore, comme dans le cas du platine, il ne s'agit que d'une accélération catalytique des réactions.

Si l'on forme des piles voltaïques dans lesquelles de l'hydrogène se trouve en présence de différents métaux, comme l'or, le platine ou le palladium, on ne constate pas de force électromotrice quand l'hydrogène est partout en excès. Cela prouve que le palladium n'élève pas le potentiel chimique de l'hydrogène.

Parmi les composés chimiques du palladium, nous citerons le nitrate de palladium $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, qui prend naissance quand on dissout du palladium dans l'acide azotique. C'est un sel très déliquescent, dont la solution a une couleur brun sombre; on peut attribuer cette coloration à l'ion palladieux Pd^{++} . Traitées par des carbonates alcalins, ces solutions donnent un dégagement d'anhydride carbonique et un précipité brun sombre d'hydrate palladieux, qui ne se décompose que péniblement, à l'incandescence, en palladium métallique et oxygène. Avec l'ion iode, l'ion Pd^{++} s'unit en formant un composé brun sombre, extrêmement peu soluble dans l'eau. Comme l'ion brome et l'ion chlore ne donnent pas de précipité de ce genre on peut employer le nitrate de palladium comme réactif de l'ion iode.

En dissolvant du palladium dans l'eau régale on obtient, si l'eau régale est fortement en excès, une solution d'acide chloropalladique H_2PdCl_6 dont on peut préparer le sel de potassium, qui se présente à l'état de poussière cristalline peu soluble, formée d'oc-

taèdres rouge écarlate. Il suffit de chauffer la solution acide à ébullition pour que du chlore s'échappe; il se forme alors de l'acide chloropalladiéux H_2PdCl_4 , dont le sel de potassium est très analogue au composé platineux correspondant (p. 392, t. II).

Si l'on évapore jusqu'à siccité la solution de palladium dans l'eau régale, de l'acide chlorhydrique et du chlore se dégagent et l'on obtient le sous-chlorure de palladium $PdCl_2$, qui se dissout dans l'eau en lui donnant une couleur rouge brun.

Le poids de combinaison du palladium est $Pd = 106,5$.

Iridium. — Lorsqu'on traite de la mine de platine par l'eau régale, une partie de l'iridium se dissout avec le platine, une partie reste dans le résidu alliée à l'osmium à l'état d'osmiure d'iridium, que l'eau régale n'attaque pas. La partie dissoute est précipitée par le chlorure d'ammonium en même temps que le chloroplatinate d'ammoniaque; sa présence, même en quantité relativement faible, se reconnaît à ce que le sel de platine prend une coloration rouge jaune ou rouge brun, au lieu d'être jaune clair. Dans le platine destiné à l'industrie on laisse souvent une certaine quantité d'iridium, parce qu'elle rend le métal plus dur et plus résistant aux actions chimiques.

L'iridium pur, lui non plus, n'est pas fusible au chalumeau oxyhydrique; il est difficile à travailler. Sa densité est 22; il a la dureté de l'acier faiblement trempé. L'eau régale ne l'attaque que lentement; elle agit mieux s'il est à l'état de fine subdivision. En chauffant légèrement de l'iridium mélangé de sel marin dans un courant de chlore humide, on peut le transformer en sel de sodium de l'ion chloroiridique bivalent $IrCl_6^2$.

L'iridium forme trois séries de composés; il se comporte comme bivalent, comme trivalent ou comme tétravalent. Les composés de l'iridium bivalent sont les moins stables et sont peu connus; les deux autres séries se transforment très facilement l'une dans l'autre; aussi ne peut-on guère déterminer laquelle est la plus stable. Les composés typiques de ces deux séries sont d'une part l'ion trivalent chloroiridique $IrCl_6^3$ et d'autre part l'ion bivalent chloroiridique $IrCl_6^2$. Le premier de ces anions est vert brun, le second est rouge sombre. Le changement de couleur qui répond au facile passage d'une série dans l'autre est l'origine du nom de l'élément : *iris* signifie *arc-en-ciel*.

Le chloroiridate de potassium K_2IrCl_6 est un sel analogue au chloroplatinate de potassium au point de vue de la solubilité; il cristallise en petits octaèdres rouge sombre; on l'obtient en faisant passer, à la température du rouge faible, un courant de chlore humide

sur un mélange d'iridium finement subdivisé et de chlorure de potassium. Le sel de sodium correspondant cristallise avec $6\text{H}_2\text{O}$ comme le sel analogue du platine; il est soluble dans l'eau. En le réduisant par l'acide sulfureux en solution acide, ou par l'alcool en solution basique, on obtient, avec dégagement de chlore, du chloro-iridite de sodium $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sel très soluble dans l'eau. Le sel de potassium correspondant, qu'on obtient par une méthode analogue à partir du composé iridique, est également soluble. Ces deux sels se transforment facilement sous l'action des oxydants en sels de la série supérieure.

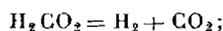
Avec l'ammoniaque l'iridium forme un grand nombre de bases complexes, comparables à celles que forme le platine.

Le poids de combinaison de l'iridium est $\text{Ir} = 193,0$.

Rhodium. — La relation entre le rhodium et l'iridium est analogue à la relation entre le palladium et le platine. Comme l'iridium, le rhodium forme trois séries de composés; à l'inverse de l'iridium, ses composés de la série la plus élevée sont les plus instables. Le palladium comparé au platine présente un abaissement tout à fait analogue du domaine de stabilité vers les composés inférieurs; et, dans les deux cas, cet abaissement a lieu pour l'élément au poids de combinaison le plus faible.

Le rhodium se trouve dans la mine de platine, en quantités relativement faibles. Il a été découvert en 1803 par Wollaston; son nom dérive de la couleur rose de ses sels.

Le rhodium métallique fond moins difficilement que l'iridium, mais plus difficilement que le platine. Il est ductile à l'état pur; sa densité est égale à 12. A l'état métallique et finement subdivisé, il a des propriétés catalytiques très prononcées; par exemple il décompose l'acide formique dissous dans l'eau en hydrogène et anhydride carbonique, suivant l'équation



plus exactement, il accélère cette décomposition, qui autrement ne donne que des traces de gaz, à tel point que les gaz se dégagent en moussant. D'autres composés organiques sont modifiés d'une manière analogue; ce qui prouve que beaucoup de ces substances sont des combinaisons instables, et n'ont une apparence de stabilité que grâce à la lenteur de leur transformation spontanée.

Les composés les plus connus du rhodium sont ceux du type trivalent; deux ions chlororhodiques distincts RhCl_7''' et RhCl_6''' pa-

raissent dériver de ce métal; en tout cas on connaît des sels de ces deux types. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau et lui donnent une belle couleur rouge.

Le poids de combinaison du rhodium est $Rh = 103,0$.

Osmium et ruthénium. — Ces deux éléments se distinguent d'une façon très caractéristique des quatre autres métaux du groupe du platine par leur propriété de former des *composés oxygénés volatils*. Ces composés prennent déjà naissance, quoique lentement, lorsqu'on chauffe les métaux à l'air. Lorsqu'on traite par l'eau régale la mine de platine brute, ces composés se volatilisent avec la vapeur d'eau. Ils contiennent quatre poids de combinaison d'oxygène pour un de métal et sont chimiquement à peu près indifférents; en tout cas les hydrates qui leur correspondent, et qu'on n'a pas isolés, ont des propriétés acides très peu développées.

L'*osmium* à l'état cristallisé a une densité de 22,5; c'est la plus lourde de toutes les matières connues. Il est presque infusible, très dur, insoluble dans l'eau régale, mais quand on le chauffe en présence d'oxygène il se transforme lentement en son tétraoxyde qui est volatil. En le fondant avec du zinc et en traitant l'alliage par de l'acide chlorhydrique, on obtient de l'osmium finement subdivisé, à l'état de poudre noire qui se ternit lentement à l'air en donnant du tétraoxyde. Si l'on emploie l'étain, on obtient l'osmium en cristaux d'éclat métallique.

L'*osmiure d'iridium* qu'on obtient comme résidu de la mine de platine forme des lamelles dures, blanches comme de l'argent; on les emploie à la préparation des pointes de plumes d'or inusables. Lorsqu'on le décompose par le sel marin et le chlore (p. 336, t. II), l'osmium se dégage à l'état de tétraoxyde.

Le *tétraoxyde d'osmium* est une masse cristalline blanche, facile à fondre; il se dissout lentement dans l'eau et se volatilise facilement avec la vapeur d'eau. Il a une odeur forte très désagréable, qui rappelle celle du chlore, et il est extrêmement toxique, car les tissus le réduisent à l'état d'osmium métallique, qui reste sur place et produit une irritation prolongée; en particulier il attaque violemment les yeux. Ses solutions produisent des effets d'oxydation, mais elles n'ont pas la réaction acide; si on leur ajoute un alcali, on peut ensuite enlever par distillation la plus grande partie du tétraoxyde, ce qui montre que le sel obtenu a subi une dissociation hydrolytique

très forte et, par conséquent, ne s'est formé qu'en quantité très faible.

Des solutions aqueuses de tétraoxyde d'osmium sont employées en histologie pour fixer les tissus animaux.

En réduisant avec précaution des solutions alcalines de tétraoxyde d'osmium, on obtient des sels de l'*acide osmique* H_2OsO_4 , qui n'est connu ni isolé, ni à l'état d'anhydride. On reconnaît qu'il s'est formé un nouvel anion à ce que le liquide, jusqu'alors incolore, est devenu rouge violet. Si l'on ajoute des acides, l'acide osmique se décompose en donnant du tétraoxyde, qui se volatilise, et de l'hydrate de l'osmium tétravalent; cet hydrate se dépose à l'état de précipité noir si l'on a employé un acide oxygéné, mais il est soluble dans l'acide chlorhydrique.

Avec le chlore l'osmium forme deux ions chlorosmiques $OsCl_8^{''}$ et $OsCl_6^{'}$. Le premier de ces anions est de couleur rouge cerise, le second de couleur jaune d'or. On obtient les sels de la seconde série en traitant de l'osmium et des chlorures alcalins par du chlore humide; ces sels donnent par réduction ceux de la première série, qui sont instables.

Enfin on a encore obtenu, par réduction des composés supérieurs, des composés où l'osmium est bivalent. Les sels correspondants, dans lesquels l'osmium est un cation bivalent, sont de couleur bleu sombre; ils s'oxydent facilement.

Le poids de combinaison de l'osmium est $Os = 191$.

Le *ruthénium* a été découvert par Claus en 1845. C'est un métal gris; sa densité est 11; il fond très difficilement, mais moins difficilement que l'osmium. Il résiste assez bien à l'eau régale; si on le chauffe avec de la potasse et du salpêtre, il est attaqué et il se forme du ruthénate de potassium.

Si l'on fait arriver du chlore dans la solution ainsi obtenue et que l'on distille, il s'échappe du *tétraoxyde de ruthénium*; c'est une masse cristalline, jaune, qui fond dès 26° et qui bout vers 100° ; mais dès cette température il fait facilement explosion. Il paraît se former de faibles traces de cet oxyde lorsqu'on chauffe du ruthénium à l'air. Sa vapeur est jaune et son poids molaire répond à la formule RuO_4 . Il se dissout dans l'eau en donnant un liquide jaune qui est instable.

Avec les bases ce tétraoxyde forme, en perdant de l'oxygène, deux séries de sels: les *perruthénates* $MRuO_4$, vert sombre, et les *ruthénates* M_2RuO_4 , rouge orangé. Il existe donc entre ces deux séries les mêmes relations qu'entre les permanganates et les manganates;

d'ailleurs leurs transformations réciproques ont lieu dans des conditions tout à fait analogues : les ruthénates sont plus stables dans les solutions basiques, les perruthénates dans les solutions acides ou neutres.

Le ruthénium forme avec le chlore des composés des types bivalent, trivalent et tétravalent. Aux deux derniers types, dont le premier est jaune et le second rouge, correspondent les ions chlororuthéniques RuCl_5^+ et RuCl_6^+ .

Le poids de combinaison du ruthénium est $\text{Ru} = 101,7$.



CHAPITRE XLIV.

LE CHOIX DES POIDS DE COMBINAISON ET LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE.

Généralités. — Jusqu'à présent nous n'avons pas décidé quel est, pour chaque élément, le nombre qu'il vaut mieux choisir parmi les multiples de son poids de combinaison. Nous allons maintenant nous demander si cette question comporte une solution générale.

Comme règles pour le choix des poids de combinaison, les premières qui se présentent à l'esprit sont évidemment les deux suivantes : d'abord il faut que les formules soient aussi *simples* que possible, en second lieu il faut donner *aux combinaisons analogues des formules analogues*. Dans beaucoup de cas ces deux règles conduisent à des résultats concordants; dans d'autres cas elles se contrarient l'une l'autre.

Ainsi, d'après le *principe de simplicité*, pour les éléments qui forment avec l'oxygène un composé unique, on choisirait le poids de combinaison de telle manière que chacun de ces oxydes contienne *un* poids de combinaison de l'élément correspondant. C'est ce qui a lieu par exemple pour le zinc et le cadmium, dont les oxydes ont pour formules ZnO et CdO . De plus, pour les deux composés oxygénés du cuivre, on donnera à l'oxyde cuivrique, en vertu du principe d'analogie, une formule analogue à celle de l'oxyde de zinc, puisque ces deux oxydes ont beaucoup d'analogies dans leurs combinaisons; il en résulte que l'oxyde cuivreux doit s'écrire Cu_2O .

Si nous considérons maintenant l'oxyde d'argent, en vertu du principe de simplicité, nous l'écrivons AgO et nous poserons $Ag = 215,8$. Mais cela nous mettrait en contradiction avec le second principe, car les composés de l'argent sont très analogues aux composés cuivreux. Nous avons donc le choix de manquer soit à l'un, soit à l'autre de ces principes; on ne peut s'attacher simultanément à tous les deux.

La difficulté est semblable pour le fer et l'aluminium. Le protoxyde de fer, en raison de son analogie avec l'oxyde de zinc et l'oxyde cui-

vrique, doit s'écrire FeO ; il en résulte pour le sesquioxyde la formule Fe_2O_3 . L'aluminium ne forme qu'un composé oxygéné; d'après le principe de simplicité, on devrait écrire ce composé AlO , en posant $\text{Al} = 40,5$. Mais alors on ne tient pas compte de l'analogie avec le sesquioxyde de fer, qui est incontestablement très grande. Pour mettre cette analogie en évidence, il faut écrire Al_2O_3 , ce qui blesse le principe de simplicité.

Il n'est donc pas possible de satisfaire simultanément sans contradiction aux deux principes, et l'on aura souvent à décider auquel on veut manquer. En général, c'est au principe d'analogie qu'on donne la préférence.

Isomorphisme. — Cependant il n'est pas facile de décider quelle est exactement dans un cas donné l'analogie qu'il faut considérer. L'oxyde d'argent et l'oxyde de plomb présentent eux aussi une notable analogie dans leurs propriétés générales, notamment en ce qui concerne la solubilité de leurs sels. Cependant on les écrit de façon différente, l'un Ag_2O et l'autre PbO . Pour avoir des règles plus précises, il faut abandonner l'« analogie » générale et choisir pour base quelque propriété vérifiable. L'*isomorphisme* (p. 367, t. I) est une propriété de ce genre. On posera donc le principe suivant : il faut choisir les poids de combinaison de telle façon que des matières isomorphes aient des formules analogues. En fait, il est possible d'appliquer cette règle sans contradiction, et à tous les couples ou groupes isomorphes signalés en divers endroits de ce Livre, on a pu donner des formules analogues.

Mais il est impossible d'établir par ce procédé un système tout à fait complet des poids de combinaison, car les groupes isomorphes forment en général de petits ensembles très limités, et leurs relations avec des éléments qui appartiennent à d'autres groupes (comme par exemple dans le cas du manganèse) ne suffisent pas à relier tous les groupes entre eux. Il faut donc chercher d'autres procédés.

Poids molaire. — La notion de poids molaire (poids moléculaire) nous en fournit un, si nous posons en principe que *toute formule correspondant à un poids molaire doit contenir un nombre entier de poids de combinaison de chaque élément*. Le poids molaire est un nombre qui se déduit de la densité à l'état gazeux, ou de l'abaissement du point de congélation, ou de l'élévation du point d'ébullition (p. 185, t. I); il peut être déterminé d'une façon expérimentale, indépendamment de toute hypothèse discutable; on peut donc vérifier si la condition que nous venons de dire se trouve

remplie pour toutes les matières que l'on connaît à l'état gazeux ou dont on peut obtenir des solutions. En réalité, beaucoup de cas douteux ont été tranchés par ce procédé. Ainsi le glucinium avait été considéré par beaucoup de savants comme un métal terreux, et l'on avait donné à son chlorure, par analogie avec l'aluminium, la formule BeCl_3 ; on avait admis comme poids de combinaison du glucinium le nombre 13,5, parce que 13,5 de glucinium s'unissent avec $3 \times 35,46$ de chlore. Mais, quand on parvint à déterminer la densité de vapeur du chlorure de glucinium, on trouva pour son poids molaire la valeur 80. Il en résulte que le chlorure de glucinium ne peut contenir que *deux* poids de combinaison de chlore; il faut donc poser le poids de combinaison du glucinium égal à 9, et écrire le chlorure de glucinium BeCl_2 .

Ces considérations mènent naturellement beaucoup plus loin que le seul isomorphisme; mais elles-mêmes ne sont pas absolument péremptoires. On peut concevoir, quoique ce soit en général très invraisemblable, que pour un élément déterminé, outre les composés dont on connaît les poids molaires, il existe encore des composés dont le poids molaire ne contienne qu'une fraction du poids de combinaison déduit des composés déjà connus. Ce fait ne serait pas contradictoire avec ce que l'on sait des composés déjà connus; il obligerait seulement d'admettre que ces composés contiennent plusieurs poids de combinaison de l'élément. En d'autres termes, on ne peut déduire des poids molaires qu'une valeur limite que ne dépasse pas le poids de combinaison; mais on ne peut démontrer par les poids molaires que le poids de combinaison n'est pas une fraction du nombre jusqu'à présent adopté.

Chaleur atomique. — Ces doutes peuvent être levés grâce à une loi découverte en 1818 par Dulong et Petit, et confirmée depuis dans un grand nombre de cas nouveaux. D'après cette loi, la capacité calorifique des éléments rapportée à leur poids de combinaison, en d'autres termes la *chaleur atomique*, est la même pour tous les éléments; elle est égale, en chiffres ronds, à 6 calories (soit 25^{kJ}) par degré.

On entend par capacité calorifique d'un corps le rapport entre la quantité de chaleur qu'on lui fournit et l'élévation de température qui en résulte. Ainsi, si l'on fournit à un corps la quantité de chaleur Q , et si sa température s'élève de t degrés, sa capacité calorifique est $k = \frac{Q}{t}$. Cette quantité k est évidemment proportionnelle au poids du corps étudié, car pour une quantité donnée de chaleur

fournie, l'élévation de température obtenue sera inversement proportionnelle à la quantité de matière. Or on a trouvé de plus qu'à des poids égaux de matières différentes une même quantité de chaleur fait subir des élévations de température très différentes. Comme on appelle *chaleur spécifique* la capacité calorifique rapportée à l'unité de poids, cela revient à dire que des matières différentes ont des chaleurs spécifiques différentes. Mais si l'on rapporte la capacité calorifique non plus à des poids égaux, mais à des poids qui sont dans le même rapport que les poids de combinaison, *les mesures montrent que ces quantités de matière ont la même capacité calorifique*, lorsqu'on a affaire à des *éléments* à l'état solide. En appelant *chaleur atomique* la capacité calorifique rapportée au poids de combinaison (poids atomique), la loi en question s'énonce ainsi : *tous les éléments solides ont la même chaleur atomique*.

Cette loi n'est pas absolument générale. D'abord, comme nous l'avons remarqué, elle ne s'applique qu'à l'état solide; les éléments liquides et surtout les éléments gazeux n'y rentrent pas. De plus, elle n'est même pas valable pour tous les éléments solides, mais seulement pour ceux dont le poids de combinaison n'est pas inférieur à 30. Les éléments placés au-dessous de cette limite ont, au point de vue de cette loi, une chaleur atomique trop petite.

Résultats. — On peut se demander comment s'accordent ces différents principes quand on les applique en même temps au choix des poids de combinaison des mêmes éléments. En fait, ils se concilient bien entre eux. Il est possible d'établir un système de poids de combinaison où toutes les relations d'isomorphisme sont exprimées par des analogies de formules, où tous les poids molaires sont exprimés avec des nombres entiers de poids de combinaison, et suivant lequel, en outre, les chaleurs atomiques de tous les éléments solides (à poids de combinaison supérieurs à 30) sont représentées par des nombres approximativement égaux. Ce sont les poids de combinaison dont il a été fait couramment usage dans ce Livre, et qui sont actuellement adoptés d'une façon générale par les chimistes de tous les pays. Nous n'avons jamais eu besoin, dans cet Ouvrage, d'écrire avec des fractions ⁽¹⁾ de poids de combinaison des formules de poids molaires dé-

⁽¹⁾ Dans un petit nombre de cas, on a indiqué l'eau de cristallisation de certains sels avec des fractions de poids de combinaison. Mais, comme les poids molaires ne peuvent être déterminés actuellement que pour les gaz et les vapeurs, ou les matières dissoutes, et non pour les matières solides, il n'y a pas là de contradiction réelle.

terminés expérimentalement; de plus, dans tous les cas d'isomorphisme, les composés isomorphes ont des formules analogues; enfin, la loi de la constance de la chaleur atomique est satisfaite, comme le montre le tableau suivant :

Lithium	28 ^{kj}	Molybdène	29 ^{kj}
Glucinium	16	Ruthénium	26
Bore	entre 18 et 27 ^{kj}	Rhodium	25
Carbone	entre 3 et 23	Palladium	27
Sodium	28	Argent	26
Magnésium	26	Cadmium	26
Aluminium	24	Indium	27
Silicium	entre 16 et 24	Étain	27
Phosphore	23	Antimoine	26
Soufre	24	Tellure	25
Potassium	27	Iode	28
Calcium	28	Lanthane	26
Chrome	26	Tungstène	26
Manganèse	28	Iridium	26
Fer	26	Platine	26
Cobalt	26	Or	26
Nickel	27	Osmium	26
Cuivre	25	Mercure	27
Zinc	26	Thallium	28
Gallium	23	Plomb	27
Arsenic	26	Bismuth	26
Sélénium	25	Thorium	27
Zirconium	25	Uranium	28

Classification périodique. — A plusieurs reprises nous avons signalé des relations régulières entre les poids de combinaison des éléments analogues. En général, la régularité consiste en ce que, dans deux groupes différents dont les éléments se correspondent un à un, les différences entre éléments correspondants sont approximativement égales. Il y a lieu de se demander si ces faits rentrent dans une loi générale, et comment on pourrait formuler cette loi.

On a cherché de différentes façons à résoudre ce problème, et, comme toujours, c'est seulement à la fin qu'on est arrivé à la solution la plus simple. En effet, si l'on ordonne simplement les éléments en série suivant les valeurs numériques de leurs poids de combinaison, sans tenir compte d'aucune autre circonstance, on obtient les résultats suivants :

Dans cette série, les éléments analogues apparaissent toujours à intervalles réguliers. Par suite, si l'on décompose la série en un certain nombre de sections, de telle manière que les premiers termes de

toutes ces sections appartiennent à une même famille déterminée, les éléments occupant le second rang de chaque section seront aussi des éléments apparentés; de même pour le troisième rang, etc.

Le tableau ci-dessous a été obtenu en décomposant en sections de ce genre la série des éléments rangés suivant leurs poids de combinaison, et en disposant ces sections les unes au-dessous des autres. On a ainsi constitué des colonnes verticales où les éléments analogues ou apparentés se placent les uns au-dessous des autres. On a d'ailleurs diversement déplacé les colonnes les unes par rapport aux autres, de manière à mieux marquer la relation réciproque entre les éléments particulièrement rapprochés.

Ainsi, dans la colonne affectée du chiffre 0, nous retrouvons tous les éléments du type de l'argon, qui se caractérisent par le fait qu'ils sont impropres à former des composés chimiques.

Dans la colonne I se trouvent, d'une part, les métaux alcalins, éléments *monovalents*, et, d'autre part, le cuivre, l'argent et l'or, métaux lourds *monovalents*.

Dans la colonne II se trouvent les métaux alcalino-terreux, qui sont *bivalents*, et en outre les métaux lourds *bivalents* du groupe du zinc.

Dans la colonne III se placent les métaux terreux *trivalents*, avec les métaux lourds correspondants, le gallium et l'indium.

Dans la colonne IV nous trouvons les éléments *tétravalents*. Les premiers représentants de cette famille n'ont déjà plus de caractères métalliques (la famille précédente nous a offert pour la première fois un métalloïde, le *bore*); viennent ensuite les métaux du groupe du titane d'une part, et ceux du groupe de l'étain d'autre part.

La colonne V contient elle aussi dans sa partie supérieure des métalloïdes, qui peuvent se comporter soit comme *trivalents*, soit comme *pentavalents*; dans la partie inférieure se trouvent les métaux correspondants, trivalents et pentavalents.

La colonne VI présente des éléments *bivalents* et *hexavalents*; le caractère non métallique se conserve dans cette colonne jusqu'à un niveau plus bas.

La colonne VII contient les métalloïdes typiques, les halogènes, qui réagissent comme des éléments *monovalents*, mais qui peuvent réagir même comme *heptavalents*.

Enfin, la dernière colonne contient les métaux de deux familles, celle du fer et celle du platine, qui ne rentrent pas exactement dans l'ensemble du système.

0.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
He4	Li7	Be9,1	B11	Cr12	N14	O16	Fl19	—
Ne20	Na23	Mg24,4	Al27,1	Si28,4	—	S32,1	Cl35,5	—
Ar39,9	K39,1	Ca40,1	Sc44,1	Ti48,1	V51,2	Cr52,1	Mn55	Fe55,9, Ni58,7, Co59
—	Cu63,6	Zn65,4	Ga70	Ge72,5	—	Se79,2	—	—
Kr = 81,8	Rb85,4	Sr87,6	Y89	Zr90,6	Nb94	Mo96	—	Ru101,7, Rh103, Pd106,5
—	Ag107,9	Cd112,4	In114	Sn119	Sb120,2	Te127,6	I126,8	—
X = 128	Cs133	Ba137,4	La138,9etc.	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	Yb173	—	Ta183	W184	—	Os191, Ir193, Pt194,8
—	Au197,2	Hg200	Tl204,1	Pb206,9	Bi208,5	—	—	—
—	—	—	—	Th232,5	—	U238,5	—	—

On remarquera que dans toutes les colonnes, d'une manière générale, les propriétés basiques (en d'autres termes, la tendance à former des cations) sont plus fortes à mesure que le poids de combinaison est plus élevé; au contraire, la tendance à former des anions diminue.

Il est visible que le tableau n'est pas complet, mais présente en beaucoup d'endroits des *lacunes*. Il n'en peut être autrement, car rien n'autorise à admettre que tous les éléments existants aient été déjà découverts et étudiés. Cependant, il est remarquable que jusqu'au poids de combinaison 140 il ne manque actuellement presque pas d'éléments. Là commence une lacune considérable, et c'est seulement entre 170 et 240 que les cadres redeviennent assez bien remplis. Quand, vers 1860, Newlands, L. Meyer et Mendeleeff découvrirent les relations que nous venons d'exposer, il manquait beaucoup plus d'éléments, et l'on réussit, en appliquant la loi d'analogie, à prévoir avec une assez grande approximation les propriétés des éléments dont les places étaient vides. C'est ainsi que Mendeleeff, par exemple, détermina *a priori* les propriétés d'éléments encore inconnus, et les découvertes postérieures confirmèrent très bien la plupart de ses prévisions.

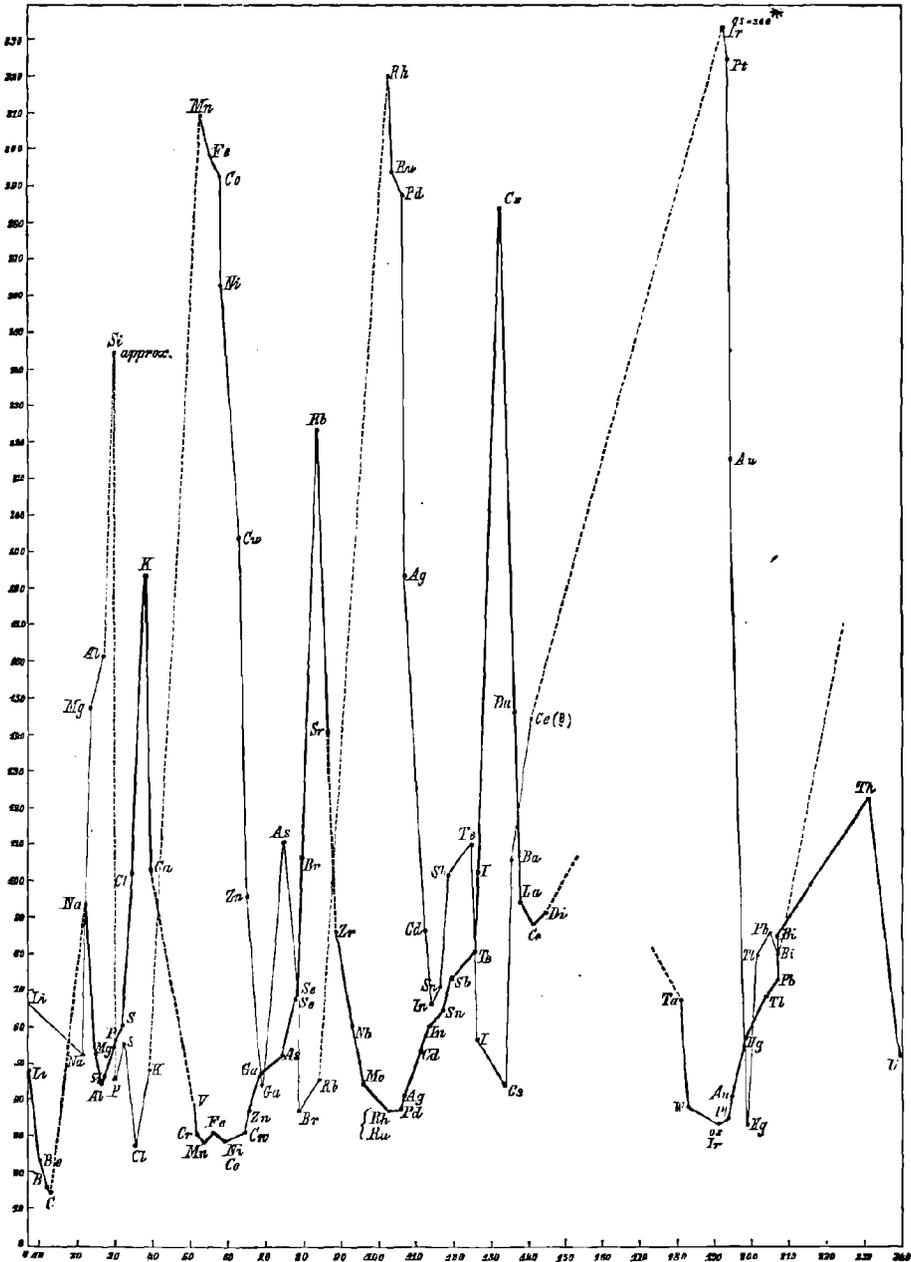
Indépendamment des caractères chimiques généraux qui se manifestent par les combinaisons, on obtient encore, en rangeant les éléments suivant la grandeur de leurs poids de combinaison, une *classification assez complète des propriétés physiques*, non seulement des éléments, mais de leurs composés corrélatifs. Ainsi, en suivant d'une façon continue les lignes horizontales, on passe par des transitions régulières du domaine des métaux à celui des métalloïdes, pour recommencer par des métaux chaque fois qu'on reprend une nouvelle ligne.

La totalité de la série se décompose ainsi en un certain nombre de *périodes*, et c'est pourquoi on a donné à l'ensemble du système le nom de *loi périodique*. Le caractère périodique de cette loi apparaît de la façon la plus nette quand on représente graphiquement des propriétés déterminées des éléments. La figure 122 représente ainsi deux propriétés : le volume atomique et le point de fusion (1).

La plupart des propriétés des éléments étudiés à l'état libre donnent des courbes analogues. On peut donc dire, d'une façon générale, que les propriétés des éléments sont des fonctions périodiques de leurs poids de combinaison.

(1) On entend par *volume atomique* le produit du volume spécifique par le poids de combinaison. En vertu de la définition du volume spécifique (p. 33, t. I), le volume atomique est le volume, mesuré en centimètres cubes, qu'occuperait le poids de combinaison (évalué en grammes) de l'élément considéré.

Fig. 122 (1).



(1) La ligne la plus épaisse indique les volumes atomiques, l'autre ligne indique les points de fusion (températures absolues). Les ordonnées des volumes atomiques ont été multipliées par 4, celles des points de fusion ont été divisées par 7. Le point affecté d'un astérisque devrait être 66 divisions plus haut.

Les composés comparables, comme les oxydes, les chlorures, les sulfures, etc., présentent dans leurs diverses propriétés les mêmes relations. Par exemple, avec le Tableau, on peut comparer les caractères de solubilité des chlorures des divers éléments, et d'une façon générale leurs relations avec l'eau.

Enfin, en considérant la forme des relations régulières dont nous venons de parler, on est amené à penser qu'il doit y avoir aussi de la régularité dans les relations entre les valeurs numériques elles-mêmes des poids de combinaison. La première idée qui se présente est que les poids de combinaison ont pour caractéristique de différer de quantités constantes. Mais on s'aperçoit bientôt que les faits ne réalisent une relation de ce genre que d'une façon grossièrement approximative. Par exemple, les différences entre termes correspondants de la première et de la deuxième ligne horizontale sont

$$16, 16, 15,3, 16,1, 16,4, 17,0, 16,1, 16,5;$$

leur valeur est donc assez constante, bien que les écarts dépassent de beaucoup les erreurs possibles dans la détermination des poids de combinaison. Mais les différences entre la troisième et la quatrième ligne sont

$$25, 24,5, 25,4, 27,9, 23,9, 23,8, 27,0, 25,0;$$

elles présentent donc des oscillations irrégulières beaucoup plus considérables. Sur un tableau complet de ces différences, on constate qu'il est impossible d'apercevoir une loi; il y a donc dans ces valeurs numériques un élément de hasard, c'est-à-dire d'inconnu, dont on n'a pas encore pu venir à bout.

C'est pour ces causes inconnues que dans deux cas, celui de l'argon et du potassium, et celui du tellure et de l'iode, il a fallu, pour ne pas se mettre en contradiction avec les faits, abandonner la règle de ranger les éléments exactement suivant la grandeur des poids de combinaison: dans ces deux cas, de deux poids de combinaison voisins, c'est le plus grand qui précède le plus petit. Dans les deux cas, la position générale des éléments est si bien établie qu'on n'a jamais eu de doutes sur la place qu'il faut leur assigner dans le tableau; mais l'espoir d'obtenir la succession régulière attendue en déterminant plus exactement les poids de combinaison ne s'est pas réalisé.

On ne peut se dissimuler non plus qu'un assez grand nombre de détails du tableau ne répondent pas très bien aux faits chimiques. Par exemple le cuivre et le mercure, dont l'analogie chimique est si

grande, se trouvent dans des colonnes différentes; de même le baryum et le plomb, le thallium et l'argent. On pourrait encore indiquer d'autres points sur lesquels la classification fournie par le système périodique n'est pas la plus naturelle.

En présence de ces imperfections et d'autres imperfections analogues du système périodique, il faut se dire qu'il ne s'agit pas, à proprement parler, d'une loi de la nature, mais seulement d'un principe de classification pour un objet qui n'est pas très bien déterminé. Ce que nous appelons la *nature chimique d'un élément*, et qui nous sert à apprécier ses analogies et ses différences par rapport aux autres éléments, se compose de toutes les réactions chimiques à nous connues dont cet élément et ses composés sont capables. Mais il faut avouer que nous connaissons ces phénomènes d'une manière incomplète et à un point de vue extrêmement particulier. Les connaissances sont incomplètes comme tout savoir humain. Le point de vue est particulier, avant tout, parce que parmi les phénomènes chimiques nous avons surtout approfondi ceux qui se passent à des températures moyennes et peu élevées; ils nous sont incomparablement mieux connus, par exemple, que les réactions aux très hautes températures. L'intérêt particulier que nous accordons, à cause des propriétés spéciales à la grande classe des sels, aux phénomènes chimiques qui se passent en solution *aqueuse*, est encore une très grande cause de « partialité ». Ces phénomènes l'emportent sans doute de beaucoup par leur importance *industrielle* et *physiologique*; mais on ne peut les considérer comme prépondérants si l'on se place au point de vue de l'*ensemble* et qu'on veuille juger en tenant compte de tous les aspects des problèmes. Pour nous servir d'une image, nous ne connaissons du grand corps des faits chimiques qu'une certaine tranche obtenue par une section en partie arbitraire, et tout le reste du corps nous demeure presque absolument inconnu. Nous ne devons donc pas nous étonner de ne pas apercevoir encore, sur cette coupe accidentelle, les lois qui gouvernent l'ensemble de l'organisme.

FIN DE LA SECONDE PARTIE.

TABLE DES MATIÈRES

DE LA SECONDE PARTIE.

	Pages
CHAPITRE XX. — Potassium	1
Généralités sur la chimie des métaux.....	1
Potassium.....	2
Ion potassium.....	4
Solubilité.....	5
Propriétés des sels.....	7
Théorie de l'équilibre des solutions.....	8
Autres réactions de l'ion potassium.....	11
Hydrate de potassium.....	13
Propriétés chimiques de l'hydrate de potassium.....	18
Chlorure de potassium.....	19
Bromure de potassium.....	20
Iodure de potassium.....	20
Fluorure de potassium.....	20
Chlorate de potassium.....	21
Perchlorate de potassium.....	25
Bromate de potassium.....	26
Iodate de potassium.....	26
Carbonate de potassium.....	27
Bicarbonate de potassium.....	30
Sulfate de potassium.....	32
Persulfate de potassium.....	33
Sulfite de potassium.....	34
Sulfure de potassium.....	34
Nitrate de potassium.....	35
Nitrite de potassium.....	39
Silicate de potassium.....	39
Fluosilicate de potassium.....	40
Cyanure de potassium.....	40
Oxalate de potassium.....	42
Autres composés du potassium.....	43
CHAPITRE XXI. — Sodium	45
Généralités.....	45
Sodium métallique.....	47
Ion sodium.....	49
Phénomènes spectraux.....	50
Analyse indirecte.....	52
Hydrate de sodium.....	54

	Pages
Peroxyde de sodium.....	55
Chlorure de sodium.....	57
Bromure de sodium; iodure de sodium.....	59
Bromate de sodium.....	61
Chlorate de sodium.....	62
Nitrate de sodium.....	62
Nitrite de sodium.....	64
Sulfate de sodium.....	64
Sulfate acide de sodium.....	69
Sulfite de sodium.....	69
Sulfure de sodium.....	70
Hyposulfite ou thiosulfate de sodium.....	70
Carbonate de sodium.....	72
Phosphate de sodium.....	77
Silicate de sodium.....	79
Borate de sodium.....	80
Acétate de sodium.....	81
Poids de combinaison du sodium.....	81
CHAPITRE XXII. — Rubidium, Cæsium, Lithium et Ammonium....	82
Généralités.....	82
Rubidium et cæsium.....	82
Lithium.....	84
Hydrate de lithium.....	85
Carbonate de lithium.....	85
Phosphate normal de lithium.....	85
Ammonium.....	86
Ion ammonium.....	87
Hydrate d'ammonium.....	88
Chlorure d'ammonium.....	89
Bromure et iodure d'ammonium.....	90
Nitrate d'ammonium.....	90
Nitrite d'ammonium.....	91
Sulfate d'ammonium.....	91
Phosphates d'ammonium.....	91
Carbonate d'ammonium.....	91
Sulfure d'ammonium.....	92
CHAPITRE XXIII. — Calcium.....	95
Généralités sur les métaux alcalino-terreux.....	95
Calcium.....	96
Ion calcium.....	96
Hydrate et oxyde de calcium.....	97
Chaux sodée.....	99
Carbonate de calcium.....	100
Bicarbonat de calcium.....	104
Chlorure de calcium.....	106
Hypochlorite de chaux et chlorure de chaux.....	107
Bromure et iodure de calcium.....	110
Fluorure de calcium.....	110
Nitrate de calcium.....	111

TABLE DES MATIÈRES.

415

	Pages
Sulfate de calcium.....	111
Sulfure de calcium.....	113
Phosphate de calcium.....	114
Apatite.....	116
Métaphosphate de calcium.....	116
Acétate de calcium.....	116
Oxalate de calcium.....	117
Carbure de calcium.....	118
Silicate de calcium; verre.....	120
Poids de combinaison du calcium.....	123
CHAPITRE XXIV. — Magnésium.....	124
Généralités.....	124
Ion magnésium.....	125
Hydrate de magnésium et oxyde de magnésium.....	126
Chlorure de magnésium.....	127
Sulfate de magnésium.....	128
Sels doubles.....	128
Carbonate de magnésium.....	130
Phosphates de magnésium.....	131
Sulfure de magnésium.....	132
Silicates de magnésium.....	133
Azoture de magnésium.....	133
CHAPITRE XXV. — Strontium, Baryum et Glucinium.....	134
Généralités.....	134
Strontium.....	134
Oxyde de strontium.....	134
Hydrate de strontium.....	135
Carbonate de strontium.....	135
Sulfate de strontium.....	135
Azotate de strontium.....	136
Baryum.....	136
Oxyde de baryum.....	136
Sulfate de baryum.....	138
Carbonate de baryum.....	139
Chlorure de baryum.....	139
Azotate de baryum.....	140
Bioxyde de baryum.....	140
Glucinium.....	141
Résumé.....	142
CHAPITRE XXVI. — Aluminium et Métaux terreux.....	144
Généralités.....	144
Aluminium.....	145
Ion aluminium.....	147
Hydrate d'aluminium.....	147
Aluminates.....	149
Chlorure d'aluminium.....	150
Bromure et iodure d'aluminium.....	152

	Pages
Fluorure d'aluminium.....	152
Sulfate d'aluminium.....	152
Alun.....	153
Silicate d'aluminium.....	154
Silicates doubles d'aluminium.....	156
Autres sels d'aluminium.....	157
Outremer.....	157
Autres métaux terreux.....	158
CHAPITRE XXVII. — Fer.....	161
Généralités.....	161
Fer industriel.....	162
Les ions du fer.....	165
Hydrate ferreux.....	169
Sulfate ferreux.....	170
Autres sels ferreux.....	171
Carbonate ferreux.....	172
Hydrate ferrique.....	172
Oxyde magnétique de fer.....	174
Sels ferriques.....	175
Bromure et iodure ferriques.....	176
Perfluorure de fer.....	177
Sulfate ferrique.....	177
Sulfocyanate ferrique.....	178
Autres sels ferriques.....	178
Phosphate ferrique.....	179
Sulfures de fer.....	179
Acide ferrique et ferrates.....	181
Composés cyanogénés du fer.....	181
Ferricyanures.....	184
Autres composés complexes.....	186
Oxalates de fer.....	186
Fer carbonyle.....	187
Actions catalytiques du fer.....	188
Métallurgie du fer.....	188
Thermochimie du fer.....	190
CHAPITRE XXVIII. — Manganèse.....	191
Généralités.....	191
Manganèse métallique.....	191
Ion manganoux.....	192
Hydrate manganoux.....	192
Sulfate manganoux.....	192
Carbonate manganoux.....	193
Sulfure de manganèse.....	193
Borate de manganèse.....	193
Composés manganiques.....	193
Bioxyde de manganèse.....	194
Ion manganique et ion permanganique.....	198
Généralités sur les agents oxydants et réducteurs.....	204
Composés complexes du manganèse.....	206

	Pages
CHAPITRE XXIX. — Chrome	208
Généralités.....	208
Chrome métallique.....	208
Composés chromeux.....	210
Composés chromiques.....	210
Sulfate chromique.....	212
Composés sulfurés.....	213
Acides chromiques.....	213
Chromate de potassium.....	213
Bichromate de potassium.....	215
Chromates sensibilisés.....	217
Chlorure de chromyle et acide chlorochromique.....	218
Acide perchromique.....	219
 CHAPITRE XXX. — Cobalt et Nickel	 220
Cobalt métallique.....	220
Silicates de cobalt.....	222
Sulfure de cobalt.....	222
Autres composés du cobalt.....	223
Sels complexes du cobalt.....	223
Composés cobalto-ammoniques.....	224
Nickel.....	226
Nickel-carbonyle.....	228
 CHAPITRE XXXI. — Zinc et Cadmium	 230
Zinc.....	230
Ion zinc.....	231
Hydrate de zinc.....	233
Chlorure de zinc.....	234
Sulfate de zinc ou vitriol de zinc.....	235
Carbonate de zinc.....	235
Silicate de zinc.....	235
Sulfure de zinc.....	236
Cadmium.....	236
Sulfure de cadmium.....	238
 CHAPITRE XXXII. — Cuivre	 240
Généralités.....	240
Cuivre.....	240
Ions du cuivre.....	241
Hydrate cuivrique.....	243
Chlorure cuivrique.....	244
Sulfate de cuivre.....	245
Piles voltaïques.....	247
Tension électrique.....	248
Tension des piles.....	249
Azotate de cuivre.....	251
Carbonate de cuivre.....	252
Acétate de cuivre.....	252

	Pages
Sulfure cuivrique.....	252
Ferrocyanure cuivrique. — Pression osmotique.....	253
Composés cuivreux.....	256
Chlorure cuivreux.....	257
Bromure cuivreux.....	258
Iodure cuivreux.....	258
Sulfocyanate de cuivre.....	258
Autres composés cuivreux.....	259
Composés complexes du cuivre.....	259
Métallurgie du cuivre.....	260
CHAPITRE XXXIII. — Plomb.....	262
Généralités.....	262
Ion plomb.....	263
Chlorure de plomb.....	264
Azotate de plomb.....	265
Sulfate de plomb.....	265
Chromate de plomb.....	266
Acétate de plomb.....	267
Carbonate de plomb.....	268
Sulfure de plomb.....	269
Composés du plomb tétravalent.....	269
L'accumulateur au plomb.....	272
Métallurgie du plomb.....	274
CHAPITRE XXXIV. — Mercure.....	276
Généralités.....	276
Ions mercure.....	278
Composés mercurieux.....	279
Sulfate mercurieux.....	280
Chlorure mercurieux.....	280
Sels mercuriques.....	282
Bromure mercurique.....	286
Iodure mercurique.....	286
Fluorure de mercure.....	287
Sulfure de mercure.....	287
Cyanure de mercure.....	289
Composés complexes du mercure.....	290
Composés ammoniacaux complexes.....	292
Autres composés azotés complexes.....	294
Composés sulfurés complexes.....	294
Thermochimie du mercure.....	295
CHAPITRE XXXV. — Argent.....	297
Généralités.....	297
Ion argent.....	299
Oxyde d'argent.....	300
Nitrate d'argent.....	300
Chlorure d'argent.....	301
Bromure d'argent.....	302

TABLE DES MATIÈRES.

419

	Pages
Iodure d'argent.....	304
Sulfate d'argent.....	306
Carbonate d'argent.....	306
Sulfure d'argent.....	306
Cyanure d'argent.....	306
Sels complexes dans la pile voltaïque.....	308
Sulfocyanate d'argent.....	310
Composés complexes de l'argent.....	311
Métallurgie de l'argent.....	312
Mélanges eutectiques.....	314
CHAPITRE XXXVI. — Thallium.....	316
Généralités.....	316
Sels thalleux.....	317
Ion thalleux.....	317
Hydrate thalleux.....	317
Sulfate thalleux.....	317
Nitrate thalleux.....	318
Carbonate thalleux.....	318
Sulfure thalleux.....	318
Chlorure thalleux.....	318
Bromure thalleux.....	318
Iodure thalleux.....	319
Fluorure de thallium.....	319
Ion thallique.....	319
Hydrate thallique.....	319
Sulfate thallique.....	319
CHAPITRE XXXVII. — Bismuth.....	320
Généralités.....	320
Ion bismuth.....	321
Chlorure de bismuth.....	322
Sulfure de bismuth.....	323
Autres composés.....	323
CHAPITRE XXXVIII. — Antimoine.....	325
Généralités.....	325
Antimoine.....	325
Ions de l'antimoine.....	327
Hydrate d'antimoine.....	327
Chlorure d'antimoine.....	327
Tribromure d'antimoine.....	328
Triiodure d'antimoine.....	328
Trifluorure d'antimoine.....	329
Trisulfure d'antimoine.....	329
Composés complexes de l'antimoine.....	330
Pentachlorure d'antimoine.....	331
Acide antimonique.....	331
Pentasulfure d'antimoine et thioantimoniates.....	332
Hydrogène antimonié.....	334
Alliages d'antimoine.....	334

	Pages
CHAPITRE XXXIX. — Arsenic	336
Généralités.....	336
Anhydride arsénieux	337
Acide arsénieux.....	339
Trichlorure d'arsenic.....	339
Trisulfure d'arsenic.....	341
Hydrogène arsénié.....	343
Composés de l'arsenic pentavalent.....	344
Pentasulfure d'arsenic.....	345
Composés du type divalent	346
CHAPITRE XL. — Vanadium, Niobium, Tantale, Gallium et Indium	347
Vanadium.....	347
Niobium et tantale.....	349
Gallium et indium	350
Indium.....	351
CHAPITRE XLI. — Étain et métaux analogues	353
Généralités.....	353
Ion stanneux.....	354
Série stannique.....	355
Bisulfure d'étain	358
Alliages d'étain.....	358
Titane, germanium, zirconium et thorium.....	359
Titane.....	359
Azoture de titane	361
Germanium.....	361
Zirconium.....	362
Thorium.....	364
CHAPITRE XLII. — Uranium, Tungstène et Molybdène	366
Généralités.....	366
Uranium.....	366
Chlorures d'uranium.....	369
Composés de l'uranium et du soufre.....	370
Rayons uraniques et matières radioactives	370
Tungstène.....	373
Chlorures de tungstène.....	375
Composés du tungstène et du soufre.....	376
Molybdène.....	376
Trioxyde de molybdène	376
Oxydes inférieurs.....	378
Composés du molybdène et du chlore.....	378
Composés du molybdène et du soufre.....	379
CHAPITRE XLIII. — Or et groupe du platine	380
Généralités.....	380
Or.....	380

TABLE DES MATIÈRES.

721

	Pages
Composés de l'or.....	382
Protochlorure d'or.....	383
Composés sulfurés.....	383
Composés complexes de l'or.....	384
Métallurgie de l'or.....	387
Platine.....	387
Composés du platine.....	391
Palladium.....	394
Iridium.....	396
Rhodium.....	397
Osmium et ruthénium.....	398

CHAPITRE XLIV. — Le choix des poids de combinaison et la classification périodique.....	401
Généralités.....	401
Isomorphisme.....	402
Poids molaire.....	402
Chaleur atomique.....	403
Résultats.....	404
Classification périodique.....	405
INDEX.....	423

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DE LA SECONDE PARTIE.

INDEX.

A.

- Abscisses, 90, t. I.
Absolue (Valeur), 11, t. I.
Absorption par le carbone, 458, t. I.
Abstraction, 4, t. I.
Accumulateur, 272, t. II.
Acétone, 117, t. II.
Acétylène (Générateurs d'), 119, t. II.
Acétylène, 492, t. I; 119, t. II.
Acétylène (Tétrabromure d'), 36, t. I.
Acerdèse, 194, t. II.
Acides, 101, 218, t. I.
Acides (Force des), 286, t. I.
Acides et bases, 219, t. I.
Acides et bases (Rapports de poids entre), 220, t. I.
Acides polybasiques, 78, t. II.
Acidulées (Eaux), 470, t. I.
Acier, 163, t. II.
Acier fondu, 190, t. II.
Actuels (Ions), 290, t. I.
Aérostas, 108, t. I.
Air de feu, 45, t. I.
Air (Analyse de l'), 377, t. I.
Air (l'), 376, t. I.
Air (Rôle de l') dans la combustion, 44, t. I.
Affinité prédisposante, 430, 434, t. I.
Alambics, 129, t. I.
Albite, 80, 156, t. II.
Albuminoïdes, 374, t. I.
Alcali minéral, 45, t. II.
Alcali végétal, 45, t. II.
Alcalin (Zincate), 233, t. II.
Alcalino-terreux (Métaux), 95, t. II.
Alcaloïdes, 378, t. II.
Alcool, 487, 489, t. I.
Allotropie, 97, t. I.
Allumettes, 427, t. I.
Allumettes suédoises, 23, t. II.
Alumen, 145, t. II.
Aluminates, 149, t. II.
Alumino-fluorhydrique (Acide), 152, t. II.
Alun, 153, t. II.
Alun calciné, 154, t. II.
Aluminium, 64, t. I; 145, t. II.
Aluminium (Acétate d'), 157, t. II.
Aluminium (Amalgame d'), 146, t. II.
Aluminium (Bromure d'), 152, t. II.
Aluminium (Chlorure d'), 150, t. II.
Aluminium (Fluorure d'), 152, t. II.
Aluminium (Hydrate d'), 147, t. II.
Aluminium (Iodure d'), 152, t. II.
Aluminium (Ion), 147, t. II.
Aluminium (Phosphate d'), 157, t. II.
Aluminium (Poids de combinaison de l'), 170, t. I; 144, t. II.
Aluminium (Poids molaire de l'), 151, t. II.
Aluminium (Silicate d'), 154, t. II.
Aluminium (Silicates doubles d'), 156, t. II.
Aluminium (Sulfate d'), 152, t. II.
Aluminium (Sulfate basique d'), 153, t. II.
Aluminium (Synthèses à partir du chlorure d'), 151, t. II.
Amalgame, 395, t. I; 87, 146, 239, 359, t. II.
Améthyste, 509, t. I.
Amides de l'acide carbonique, 475, t. I.
Amidés (Composés), 411, t. I.
Ammoniac (Sel), 58, t. I; 89, t. II.
Ammoniac (Sel) de platine, 392, t. II.
Ammoniacal (Esprit de sel), 408, t. I.
Ammoniac-magnésien (Phosphate), 131, t. II.
Ammoniaque, 404, t. I.
Ammoniaque (Combinaison du chlorure de calcium avec l'), 107, t. II.
Ammoniaque (Combinaisons du mercure avec l'), 292, t. II.
Ammonium, 82, 86, t. II.
Ammonium (Amalgame d'), 87, t. II.
Ammonium (Azotate d'), 410, t. I; 90, t. II.
Ammonium (Bromure d'), 90, t. II.

- Ammonium (Carbonate d'), 91, t. II.
 Ammonium (Chloroplatinate d'), 392, t. II.
 Ammonium (Hydrate d'), 88, t. II.
 Ammonium (Iodure d'), 90, t. II.
 Ammonium (Ion), 406, t. I.
 Ammonium (Nitrite d'), 91, t. II.
 Ammonium (Phosphates d'), 91, t. II.
 Ammonium (Polysulfures d'), 93, t. II.
 Ammonium (Sesquicarbonat d'), 92, t. II.
 Ammonium (Sulfate d'), 91, t. II.
 Ammonium (Sulfure d'), 92, t. II.
 Ammonium (Sulphhydrate d'), 91, t. II.
 Ammonium (Thioaurate d'), 384, t. II.
 Ammonium (Thiovanadate d'), 349, t. II.
 Ammonium (Vanadate d'), 347, t. II.
 Amorphe (Soufre), 305, t. I.
 Ampère, 179, t. I.
 — . 230, t. I.
 Amygdaline, 503, t. I.
 Analyse indirecte, 52, t. II.
 Analyse spectrale, 73, t. I.
 Anatase, 359, t. II.
 Anglais (Métal), 335, t. II.
 Anglésite, 265, t. II.
 Anhydride, 249, t. I.
 Anhydrite, 111, t. II.
 Anions, 228, t. I.
 Anode, 164, t. I.
 Anodiques (Boues), 261, t. II.
 Anorthite, 156, t. II.
 Antichlore, 354, t. I; 71, t. II.
 Anthracène, 495, t. I.
 Anthracite, 457, t. I.
 Antimoine, 70, t. I; 325, t. II.
 Antimoine (Alliages d'), 334, t. II.
 Antimoine (Beurre d'), 328, t. II.
 Antimoine (Chlorure d'), 327, t. II.
 Antimoine (Cinabre d'), 330, t. II.
 Antimoine (Composés complexes de l'), 330, t. II.
 Antimoine (Hydrate d'), 327, t. II.
 Antimoine (Ions de l'), 327, t. II.
 Antimoine (Pentachlorure d'), 331, t. II.
 Antimoine (Pentasulfure d'), 332, t. II.
 Antimoine (Poids de combinaison de l'), 170, t. I; 325, t. II.
 Antimoine (Tribromure d'), 328, t. II.
 Antimoine (Trichlorure d'), 328, t. II.
 Antimoine (Triiodure d'), 328, t. II.
 Antimoine (Trifluorure d'), 329, t. II.
 Antimoine (Trisulfure d'), 329, t. II.
 Antimonié (Hydrogène), 334, t. II.
 Antimonique (Acide), 331, t. II.
 Apatite, 116, t. II.
 Appareil pour la préparation de l'hydrogène sulfuré, 322, t. I.
 Aragonite, 100, t. II.
 Aréomètres, 35, t. I.
 Arfvedson, 84, t. II.
 Argent, 69, t. I; 297, t. II.
 Argent (Bromure d'), 302, t. II.
 Argent (Carbonate d'), 306, t. II.
 Argent (Chlorure d'), 301, t. II.
 Argent (Composés complexes de l'), 311, t. II.
 Argent (Cyanure d'), 306, t. II.
 Argent (Iodure d'), 304, t. II.
 Argent (Ion), 299, t. II.
 Argent (Métallurgie de l'), 312, t. II.
 Argent (Nitrate d'), 300, t. II.
 Argent (Oxyde d'), 300, t. II.
 Argent (Poids de combinaison de l'), 170, t. I; 299, t. II.
 Argent (Sous-chlorure d'), 301, t. II.
 Argent (Sulfate d'), 306, t. II.
 Argent (Sulfure d'), 306, t. II.
 Argent (Sulfocyanate d'), 310, t. II.
 Argentocyanure (Ion), 307, t. II.
 Argile, 64, t. I; 155, t. II.
 Argile (Cuisson de l'), 155, t. II.
 Argon, 61, 375, 526, t. I.
 Argon (Poids de combinaison de l'), 170, t. I; 528, t. I.
 Argyrodite, 362, t. II.
 Arrhénius, 235, t. I.
 Arsenic, 59, t. I; 336, t. II.
 Arsenic amorphe, 336, t. II.
 Arsenic (Miroir d'), 338, 344, t. II.
 Arsenic (Pentachlorure d'), 345, t. II.
 Arsenic (Pentasulfure d'), 345, t. II.
 Arsenic (Pentoxyde d'), 345, t. II.
 Arsenic (Poids de combinaison de l'), 170, t. I; 336, t. II.
 Arsenic (Trichlorure d'), 339, t. II.
 Arsenic (Trisulfure d'), 341, t. II.
 Arsénié (Hydrogène), 343, t. II.
 Arsénieux (Acide), 339, t. II.
 Arsénieux (Anhydride), 337, t. II.
 Arsénique (Acide), 344, t. II.
 Asymptote, 92, t. I.
 Atacamite, 245, t. II.
 Atome, 176, t. I.
 Atomique (Chaleur), 403, t. II.
 Atomique (L'hypothèse), 175, t. I.
 Atomique (Poids), 176, t. I.
 Atomique (Volume), 408, t. II.
 Aurates, 383, t. II.
 Aureux (Sulfure), 383, t. II.

- Auricyanique (Ion), 384, t. II.
 Aurothiosulfurique (Acide), 386, t. II.
 Avogadro, 179, t. I.
 Azotates, 379, t. I.
 Azote, 58, 374, t. I.
 Azote (Actions catalytiques des oxydes d'), 402, t. I.
 Azote (Autres combinaisons avec l'hydrogène et l'oxygène), 414, t. I.
 Azote (Bioxyde d'), t. I.
 Azote (Chaleur de formation du peroxyde d'), 391, t. I.
 Azote (Composés d'un sel ferreux et du bioxyde d'), 186, t. II.
 Azote (Composés oxygénés de l'), 379, t. I.
 Azote (Pentoxyde d'), 384, t. I.
 Azote (Peroxyde d'), 388, t. I.
 Azote (Poids de combinaison de l'), 170, 374, t. I.
 Azote (Préparation du peroxyde d'), 390, t. I.
 Azote (Protoxyde d'), t. I.
 Azote (Réaction caractéristique des composés oxygénés de l'), 387, t. I.
 Azote en combinaison organique, 417, t. I.
 Azoteux (Acide), 394, t. I.
 Azoteux (Anhydride de l'acide), 394, t. I.
 Azoteux (Anhydride de l'acide), 395, t. I.
 Azothydrique (Acide), 417, t. I.
 Azotique (Acide), 379, t. I.
 Azotique (Anhydride de l'acide), 385, t. I.
 Azotique (Chaleur de formation de l'acide), 385, t. I.
 Azotique (Gaz), 386, t. I.
 Azotique (Propriétés chimiques de l'acide), 381, t. I.
 Azotique (Réaction caractéristique de l'acide), 384, t. I.
 Azotique (Sels de l'acide), 384, t. I.
 Azotique (Solution des métaux dans l'acide), 242, t. II.
 Azoture de magnésium, 133, t. II.
 Azoture de titane, 361, t. II.
 Azotyle (Chlorure d'), 402, t. I.
 Azurite, 252, t. II.
- B.**
- Balance, 30, t. I.
 Ballard, 266, t. I.
 Ballon, 128, t. I.
 Baryte, 137, t. II.
 Barytine, 138, t. II.
 Baryum, 64, t. I; 134, 136, t. II.
 Baryum (Aurate de), 383, t. II.
 Baryum (Bichromate de), 216, t. II.
 Baryum (Bioxyde de), 140, t. II.
 Baryum (Carbonate de), 139, t. II.
 Baryum (Chlorure de), 139, t. II.
 Baryum (Chromate de), 216, t. II.
 Baryum (Ion), 138, t. II.
 Baryum (Nitrate de), 140, t. II.
 Baryum (Oxyde de), 136, t. II.
 Baryum (Poids de combinaison du), 170, t. I; 136, t. II.
 Baryum (Sulfate de), 136, t. II.
 Baryum et ion platinocyanogène, 394, t. II.
 Bases, 181, t. I.
 Bases et acides, 219, t. I.
 Bases et acides (Rapports de poids entre), 220, t. I.
 Bauxite, 148, t. II.
 Benzène, 36, 495, t. I.
 Béryl, 142, t. II.
 Béryllium, 64, t. I.
 Berzélius, 162, 177, 365, t. I; 96, 364, t. II.
 Bessemer (Procédé), 189, t. II.
 Bichromique (Acide), 214, t. II.
 Biphosphate de sodium, 77, t. II.
 Bismuth, 70, t. I; 320, t. II.
 Bismuth (Azotate de), 321, t. II.
 Bismuth (Chlorure de), 322, t. II.
 Bismuth (Hydrate de), 321, t. II.
 Bismuth (Iodure de), 323, t. II.
 Bismuth (Ion), 321, t. II.
 Bismuth (Oxychlorure de), 322, t. II.
 Bismuth (Oxyde de), 321, t. II.
 Bismuth (Poids de combinaison du), 170, t. I; 320, t. II.
 Bismuth (Pentoxyde de), 324, t. II.
 Bismuth (Sous-nitrate de), 321, t. II.
 Bismuth (Sulfate de), 322, t. II.
 Bismuth (Sulfure de), 323, t. II.
 Bismuth-hyposulfite (Ion), 322, t. II.
 Bismuthiodhydrique (Acide), 323, t. II.
 Bismuthique (Acide), 324, t. II.
 Bismuthyle, 322, t. II.
 Bitterspath, 130, t. II.
 Blende, 67, t. I; 230, 236, t. II.
 Bleu de Berlin, 183, t. II.
 Bois (Charbon de), 456, t. I.
 Borax, 61, 524, t. I; 80, t. II.
 Borax octaédrique, 80, t. II.
 Borax prismatique, 80, t. II.

- Borax vitrifié, 80, t. II.
 Bore, 61, 521, t. I.
 Bore (Azoture de), 525, t. I.
 Bore (Poids de combinaison du), 170, 522, t. I.
 Bore (Tribromure de), 525, t. I.
 Bore (Trichlorure de), 524, t. I.
 Bore (Trifluorure de), 525, t. I.
 Borique (Acide), 522, t. I.
 Borique (Anhydride), 522, t. I.
 Boyle, 73, t. I.
 Boyle (Loi de), 81, 92, t. I.
 Brasage, 162, t. II.
 Braunitz, 194, t. II.
 Bredig, 390, t. II.
 Britannia (Métal), 358, t. II.
 Brome, 56, 266, t. I.
 Brome (Acides oxygénés du), 271, t. I.
 Brome (Hydrate de), 267, t. I.
 Brome (Ion), 270, t. I.
 Brome (Poids de combinaison du), 170, 267, t. I.
 Bromhydrique (Gaz), 268, t. I.
 Bromique (Acide), 271, t. I.
 Bromure d'argent, 302, t. II.
 Bromure de potassium, 56, t. I; 20, t. II.
 Bronze, 161, 358, t. II.
 Bronze des miroirs, 358, t. II.
 Brookite, 359, t. II.
 Brouillard, 153, t. I.
 Bunsen, 73, 496, t. I; 82, 83, 124, 145, t. II.
 Bunsen (Brûleur), 497, t. I.
 Bunsen et Graham (Loi de) sur la diffusion, 113, t. I.
 Burette, 221, t. I.
- C.**
- Cadmium, 66, 67, t. I; 220, 236, t. II.
 Cadmium (Amalgame de), 239, t. II.
 Cadmium (Chlorure de), 238, t. II.
 Cadmium (Iodure de), 238, t. II.
 Cadmium (Ion), 237, t. II.
 Cadmium (Poids de combinaison du), 170, t. I.
 Cæsium, 62, t. I; 82, t. II.
 Cæsium (Poids de combinaison du), 170, t. I; 82, t. II.
 Cafnite, 129, t. II.
 Calamine commune, 235, t. II.
 Calamine noble, 235, t. II.
 Calamine terreuse, 235, t. II.
 Calcium, 63, t. I; 96, t. II.
 Calcium (Acétate de), 116, t. II.
 Calcium (Bicarbonate de), 104, t. II.
 Calcium (Bromure de), 110, t. II.
 Calcium (Carbonate de), 100, t. II.
 Calcium (Carbonate amorphe de), 100, t. II.
 Calcium (Carbure de), 492, t. I; 118, t. II.
 Calcium (Chlorure de), 106, t. II.
 Calcium (Cyanamide de), 120, t. II.
 Calcium (Fluorure de), 110, t. II.
 Calcium (Hydrate de), 97, t. II.
 Calcium (Iodure de), 110, t. II.
 Calcium (Ion), 96, t. II.
 Calcium (Lumière du), 122, t. I.
 Calcium (Manganite de), 195, t. II.
 Calcium (Métaphosphate de), 116, t. II.
 Calcium (Nitrate de), 111, t. II.
 Calcium (Oxalate de), 117, t. II.
 Calcium (Oxyde de), 98, t. II.
 Calcium (Phosphate de), 114, t. II.
 Calcium (Plombate de), 272, t. II.
 Calcium (Poids de combinaison du), 170, t. I; 123, t. II.
 Calcium (Polysulfures de), 114, t. II.
 Calcium (Pression de dissociation du carbonate de), 102, t. II.
 Calcium (Silicate de), 120, t. II.
 Calcium (Sulfate de), 111, t. II.
 Calcium (Sulfhydrate de), 113, t. II.
 Calcium (Sulfure de), 113, t. II.
 Calomel, 280, t. II.
 Calorie, 140, t. I.
 Calorifique (Capacité), 192, 527, t. I; 404, t. II.
 Caméléon minéral, 199, t. II.
 Canne, 122, t. II.
 Canons de soufre, 310, t. I.
 Caoutchouc (Vulcanisation du), 359, t. I.
 Caractères d'imprimerie, 335, t. II.
 Caractères distinctifs des matières, 14, t. I.
 Carbamates, 477, t. I.
 Carbamide, 476, t. I.
 Carbamique (Acide), 477, t. I.
 Carbonates, 471, t. I.
 Carbonate de soude cristallisé, 75, t. II.
 Carbone, 60, 455, t. I.
 Carbone (Le cycle du), 471, t. I.
 Carbone (Oxychlorure de), 475, t. I.
 Carbone (Oxyde de), 478, t. I.
 Carbone (Oxysulfure de), 501, t. I.
 Carbone (Poids de combinaison du), 170, 473, t. I.
 Carbone (Sulfure de), 499, t. I.
 Carbone (Tétrafluorure de), 486, t. I.
 Carbonique (Acide), 470, t. I.

- Carbonique (Amides de l'acide), 475, t. I.
 Carbonique (Anhydride), 464, t. I.
 Carbonique (Anhydride) liquide, 468, t. I.
 Carbonique (Neige), 469, t. I.
 Carbonique (Réactions caractéristiques de l'acide), 474, t. I.
 Carbonisation, 61, t. I.
 Carbonyle (Chlorure de), 475, t. I.
 Carburé (Gaz), 496, t. I.
 Carborundum, 520, t. I.
 Carnallite, 62, t. I; 19, 127, t. II.
 Cassitérite, 71, t. I; 353, t. II.
 Cassius (Pourpre de), 381, t. II.
 Catalyse, 124, 188, t. I.
 Catalyses de transmission, 404, t. I.
 Catalyseurs négatifs, 125, t. I.
 Catalyseurs positifs, 125, t. I.
 Catalytiques (Actions), 269, t. II.
 Catalytique (Action) des oxydes d'azote, 403, t. I.
 Cathode, 164, t. I.
 Cathodiques (Phosphorescence produite par les rayons), 159, t. II.
 Cations, 228, t. I.
 Célestine, 138, t. II.
 Centimètre, 6, t. I.
 Centimètre carré, 6, t. I.
 Cérium, 65, t. I; 138, 160, t. II.
 Cérium (Poids de combinaison du), 170, t. I.
 Céruse (Blanc de), 268, t. II.
 Cérusite, 268, t. II.
 Chalcédoine, 510, t. I.
 Chalcosine, 259, t. II.
 Chaleur (Unité de), 140, t. I.
 Chaleur de formation, 196, t. I.
 Chaleur de formation de l'eau, 192, t. I.
 Chambres (Acide des), 340, 400, t. I.
 Charbon, 456, t. I.
 Chaux (Eau de), 43, t. I; 97, t. II.
 Chaux (Éteindre la), 99, t. II.
 Chaux (Hypochlorite de), 107, t. II.
 Chaux (Lait de), 98, t. II.
 Chaux (Pierre à), 101, t. II.
 Chaux calcinée, 98, t. II.
 Chaux éteinte, 97, t. II.
 Chimique (Énergie), 26, t. I.
 Chimiques (Forces), 118, t. I.
 Chimiques (Phénomènes), 1, t. I.
 Chimique (Valeur), 31, t. I.
 Chlorate de potassium, 75, t. I.
 Chlorates (Formation des), 280, t. I.
 Chloraurique (Acide), 382, t. II.
 Chlore, 55, 197, t. I.
 Chlore (Composés oxygénés du), 241, t. I.
 Chlore (Hydrate de), 202, t. I.
 Chlore (Ion), 236, t. I.
 Chlore (Peroxyde de), 261, t. I.
 Chlore (Poids de combinaison du), 170, 264, t. I.
 Chlore (Préparation du), 198, t. I.
 Chlore (Propriétés chimiques du), 204, t. I.
 Chloré (Gaz tonnant), 210, t. I.
 Chloreux (Acide), 261, t. I.
 Chlorhydrique (Acide), 56, 102, 206, 212, t. I.
 Chlorhydrique (Composition de l'acide), 208, t. I.
 Chlorhydrique (L'eau et le gaz), 215, t. I.
 Chlorhydrique (Préparation du gaz), 212, t. I.
 Chlorhydrique (Propriétés du gaz), 213, t. I.
 Chlorhydrique (Thermochimie de l'acide), 237, t. I.
 Chlorique (Acide), 251, t. I.
 Chlorites, 261, t. I.
 Chlorocarbonique (Acide), 475, t. I.
 Chlorochromique (Acide), 218, t. II.
 Chloroforme, 485, t. I.
 Chloroformique (Acide), 475, t. I.
 Chloroiridieux (Ion), 396, t. II.
 Chloroiridique (Ion), 396, t. II.
 Chloromercurique (Acide), 285, t. II.
 Chloropalladiéux (Acide), 396, t. II.
 Chloropalladique (Acide), 395, t. II.
 Chloroplatineux (Ion), 392, t. II.
 Chloroplatinique (Acide), 12, 391, t. II.
 Chlororuthéniques (Ions), 400, t. II.
 Chlorostannique (Acide), 356, t. II.
 Chlorosulfurique (Acide), 361, t. I.
 Chlorures, 205, t. I.
 Chlorure d'aluminium, 150, t. II.
 Chlorure d'ammonium, 89, t. II.
 Chlorure d'ammonium (Décomposition du), 89, t. II.
 Chlorure d'ammonium (Hydrolyse du), 90, t. II.
 Chlorure d'argent, 301, t. II.
 Chlorure de baryum, 139, t. II.
 Chlorure de calcium, 104, t. I; 106, t. II.
 Chlorure de calcium (Combinaison de l'ammoniac et du), 107, t. II.
 Chlorure de calcium (Dessiccation des gaz par le), 106, t. II.
 Chlorure de calcium (Usage du) comme réfrigérant, 107, t. II.

- Chlorure de chaux (Décomposition du) par des catalyseurs, 109, t. II.
 Chlorure de chaux (Dosage du chlore actif dans le), 109, t. II.
 Chlorure de chaux ou chaux chlorée, 199, t. I; 107, t. II.
 Chlorure de magnésium, 127, t. II.
 Chlorure de magnésium (Électrolyse du), 124, t. II.
 Chlorure de méthyle, 485, t. I.
 Chlorure de silicium, 516, t. I.
 Chlorure de zinc, 234, t. II.
 Chromate (Ion), 214, t. II.
 Chromates sensibilisés, 217, t. II.
 Chromates (Usage des) pour reconnaître l'eau oxygénée, 219, t. II.
 Chrome, 66, t. I; 208, t. II.
 Chrome (Alun de), 212, t. II.
 Chrome (Chlorure de), 211, t. II.
 Chrome (Jaune de), 266, t. II.
 Chrome (Orangé de), 266, t. II.
 Chrome (Poids de combinaison du), 170, t. I; 208, t. II.
 Chrome (Protoxyde de), 210, t. II.
 Chrome (Rouge de), 266, t. II.
 Chrome (Sesquioxyde de), 211, t. II.
 Chrome métallique, 208, t. II.
 Chrome passif, 209, t. II.
 Chromé (Acier), 208, t. II.
 Chromé (Fer) ou chromite, 66, t. I; 211, t. II.
 Chromeux (Acétate), 210, t. II.
 Chromeux (Chlorure), 210, t. II.
 Chromeux (Composés), 210, t. II.
 Chromeux (Hydrate), 210, t. II.
 Chromeux (Ion), 210, t. II.
 Chromique (Acide), 66, t. I; 213, t. II.
 Chromique (Anhydride), 214, t. II.
 Chromiques (Composés), 210, t. II.
 Chromique (Hydrate), 210, t. II.
 Chromique (Ion), 210, t. II.
 Chromique (Sulfate), 212, t. II.
 Chromyle (Chlorure de), 218, t. II.
 Chromyle (Fluorure de), 219, t. II.
 Chromosulfuriques (Acides complexes), 212, t. II.
 Cinabre, 69, t. I; 288, t. II.
 Cinabre bitumineux, 289, t. II.
 Cinabre vert, 266, t. II.
 Claudéite, 338, t. II.
 Claus, 399, t. II.
 Clévéite, 528, t. I.
 Clichés (Copies de), 301, t. II.
 Cloches (Métal des), 358, t. II.
 Cobalt, 65, t. I; 220, t. II.
 Cobalt (Action catalytique du), 246, t. I.
 Cobalt (Azotate de), 221, t. II.
 Cobalt (Chlorure de), 221, t. II.
 Cobalt (Hydrate de), 221, t. II.
 Cobalt (Ion), 221, t. II.
 Cobalt (Poids de combinaison du), 170, t. I; 220, t. II.
 Cobalt (Sels du), 223, t. II.
 Cobalt (Sels complexes de), 223, t. II.
 Cobalt (Silicate de), 222, t. II.
 Cobalt (Sulfate de), 222, t. II.
 Cobalt métallique, 220, t. II.
 Cobalticyanhydrique (Acide), 224, t. II.
 Cobalticyanure (Ion), 223, t. II.
 Cobaltinitrite (Ion), 224, t. II.
 Cobalto-ammoniques (Composés), 224, t. II.
 Cobalto-cyanure (Ion), 223, t. II.
 Coke, 458, t. I.
 Collodion (Procédé au), 305, t. II.
 Colloïdal (État), 512, t. I.
 Colloïdales (Solutions), 512, t. I; 172, 341, t. II.
 Combinaison, 48, t. I.
 Combinaison (Choix des poids de), 401, t. II.
 Combinaisons non saturées, 491, t. I.
 Combinaison saturée, 488, t. I.
 Combustibles (Pourquoi il subsiste des matières), 77, t. I.
 Combustion, 42, 76, t. I.
 Combustion de l'hydrogène, 115, t. I.
 Combustions sans oxygène, 205, t. I.
 Complémentaire (Couleur), 15, t. I.
 Complexes (Sels), 129, t. II.
 Complexes (Sels) dans la pile voltaïque, 308, t. II.
 Composée (Matière), 48, t. I.
 Compressibilité (Coefficient de) de l'eau, 136, t. I.
 Concentration, 120, t. I.
 Concept, 4, t. I.
 Condensés (Acides), 522, t. I.
 Conducteurs (Corps), 226, t. I.
 Conservation (Lois de), 19, t. I.
 Conservation de l'énergie, 38, t. I.
 Conservation de la masse, 22, t. I.
 Conservation de la matière, 22, t. I.
 Conservation des éléments (Loi de), 72, t. I.
 Conservation du poids, 21, t. I.
 Conservation du travail, 23, t. I.
 Constitution, 444, t. I.
 Constitution (Formules de), 360, t. I.

- Continuité (Loi de), 132, t. I.
 Contre-courant (Principe du), 129, t. I;
 28, t. II.
 Coordonnées, 90, t. I.
 Copies de clichés négatifs, 301, t. II.
 Corindon, 148, t. II.
 Corné (Argent), 301, t. II.
 Cornue, 128, t. I.
 Corps, 6, 7, t. I.
 Couleur, 8, 15, t. I.
 Couleur des corps solides, 15, t. I.
 Coulomb, 230, t. I.
 Couple, 242, t. I.
 Couvre (La couleur), 234, t. II.
 Covelline, 252, t. II.
 Craie, 101, t. II.
 Crayons, 462, t. I.
 Critiques (Phénomènes), 464, t. I.
 Critique (Point), 145, 467, t. I.
 Critique (Pression), 468, t. I.
 Critique (Température), 468, t. I.
 Critique (Volume), 468, t. I.
 Cristal de roche, 509, t. I.
 Cristalline (Substance), 138, t. I.
 Cristallisable (Acide), 339, t. I.
 Cristallisation, 301, 302, t. I.
 Cristallisation des matières solubles, 256,
 t. I.
 Cristaux, 310, t. I.
 Cristaux (Formes des), 311, t. I.
 Cristaux (Propriétés des), 315, t. I.
 Cristaux (Symétrie des), 312, t. I.
 Crocéo (Sels), 225, t. II.
 Crudité de l'eau, 105, t. II.
 Cryolithe, 152, t. II.
 Cube (Centimètre), 6, t. I.
 Cuivre, 67, t. I; 240, t. II.
 Cuivre (Acétate de), 252, t. II.
 Cuivre (Azotate de), 251, t. II.
 Cuivre (Carbonate de), 252, t. II.
 Cuivre (Composés complexes du), 259,
 t. II.
 Cuivre (Hydrate de), 243, t. II.
 Cuivre (Ions du), 241, t. II.
 Cuivre (Métallurgie du), 260, t. II.
 Cuivre (Oxydure de), 256, t. II.
 Cuivre (Poids de combinaison du), 170,
 t. I; 241, t. II.
 Cuivre (Sulfate de), 245, t. II.
 Cuivre (Sulfocyanate de), 258, t. II.
 Cuivre panaché, 260, t. II.
 Cuivreux (Bromure), 258, t. II.
 Cuivreux (Chlorure), 257, t. II.
 Cuivreux (Composés), 256, t. II.
 Cuivreux (Hydrate), 256, t. II.
 Cuivreux (Iodure), 258, t. II.
 Cuivreux (Ion), 241, t. II.
 Cuivreux (Oxyde), 256, t. II.
 Cuivreux (Sulfure), 252, 259, t. II.
 Cuivrique (Chlorure), 244, t. II.
 Cuivrique (Ferrocyane), 253, t. II.
 Cuivrique (Hydrate), 243, t. II.
 Cuivrique (Ion), 241, t. II.
 Cuivrique (Sulfure), 252, t. II.
 Cuprite, 256, t. II.
 Cuprocyane (Ion), 260, t. II.
 Curcuma, 179, t. I.
 Cyanazoture de titane, 361, t. II.
 Cyanhydrique (Acide), 503, t. I.
 Cyanique (Acide), 505, t. I.
 Cyanogène, 502, t. I.
 Cyanogène (Ion), 502, t. I.
 Cyanogène (Moyens de reconnaître les
 composés du), 504, t. I.
 Cyanogènes (Composés) du fer, 181, t. II.
 Cyanure de baryum, 41, t. II.
 Cyanure de potassium, 40, t. II.
 Cyanurique (Acide), 505, t. I.
- D.**
- Daguerre, 304, t. II.
 Dalton, 83, 177, t. I.
 Dalton (Loi de), 82, t. I.
 Dalton (Loi des pressions partielles de),
 110, t. I.
 Daniell (Bec), 121, t. I.
 Daniell (Pile de), 247, t. II.
 Davy, 73, t. I; 3, 96, t. II.
 Deacon (Procédé), 198, t. I.
 Décimètre, 6, t. I.
 Décolorante (Action) de l'acide sulfu-
 reux, 333, t. I.
 Décomposition, 48, t. I.
 Déduction, 50, t. I.
 Degrés de liberté, 88, t. I.
 Délitescences (Matières), 182, t. I.
 Densité, 33, t. I.
 Densités de vapeur (Variabilité de), 388,
 t. I.
 Densité et volume spécifique de la va-
 peur d'eau, 145, t. I.
 Déplacement, 118, t. I.
 Dépolarisant, 90, t. II.
 Dérivées (Formes), 314, t. I.
 Dessiccateurs, 148, t. I.
 Dessiccation des gaz, 103, t. I.

- Dessiccation par le chlorure de calcium, 106, t. II.
 Développement, 303, t. II.
 Dénitrification, 120, t. II.
 Dialogite, 193, t. II.
 Dialyse, 512, t. I.
 Diamant, 462, t. I.
 Diamants artificiels, 463, t. I.
 Diamide, 416, t. I.
 Diaspore, 148, t. II.
 Diatomées, 510, t. I.
 Dibasiques (Acides), 318, t. I.
 Dicalcique (Phosphate), 115, t. II.
 Diffusion, 112, t. I.
 Diffusion (Loi de Graham et Bunsen sur la), 113, t. I.
 Diffusion (Vitesse de), 111, 113, t. I.
 Diffusion des gaz, 267, t. I.
 Dilatation (Coefficient de), 134, t. I.
 Dilatation (Loi de), 90, t. I.
 Dilatation des gaz (Coefficient de), 83, t. I.
 Dimensions, 5, t. I.
 Dimercuriammonium, 292, t. II.
 Dinitropyrosulfuryle, 401, t. I.
 Dissociation de la vapeur d'iode, 274, t. I.
 Dissociation des électrolytes, 233, t. I.
 Dissociation électrique (Inégalités dans la), 287, t. I.
 Dissolution (Chaleur de) et solubilité, 255, t. I.
 Dissolvant (L'eau comme), 159, t. I.
 Distillation, 128, t. I.
 Distillation à basse température, 188, t. I.
 Distillation fractionnée, 188, t. I.
 Distillation sèche, 458, t. I.
 Disulfamique (Acide), 413, t. I.
 Dithionique (Acide), 356, t. I.
 Divalent (Ion chromate), 213, t. II.
 Doberainer, 389, t. II.
 Dolomite, 64, t. I; 131, t. II.
 Doré (Soufre), 333, t. II.
 Dorure galvanique, 384, t. II.
 Doubles (Sels), 128, t. II.
 Double (Spath), 101, t. II.
 Dulong, 162, t. I; 403, t. II.
- E.**
- Eau, 55, 115, 127, t. I.
 Eau (Action du sodium sur l'), 179, t. I.
 Eau (Bain d'), 150, t. I.
 Eau (Chaleur de formation de l'), 192, t. I.
 Eau (Chaleur de vaporisation de l'), 149, t. I.
 Eau (Coefficient de compressibilité de l'), 137, t. I.
 Eau (l') comme dissolvant, 159, t. I.
 Eau (Composition quantitative de l'), 162, t. I.
 Eau (Couleur de l'), 130, t. I.
 Eau (Cruauté de l'), 105, t. II.
 Eau (Décomposition de l'), 163, t. I.
 Eau liquide (Degrés de liberté de l'), 136, t. I.
 Eau (Densité de l'), 130, t. I.
 Eau (Densité et volume spécifique de la vapeur d'), 145, t. I.
 Eau (Gaz à l'), 480, t. I.
 Eau (Propriétés chimiques de l'), 161, t. I.
 Eau (Rapports de la pression de la vapeur d') avec la température, 143, t. I.
 Eau (Vapeur d') dans l'air, 146, t. I.
 Eau de chlore (Décomposition à la lumière de l'), 201, t. I.
 Eau de mer, 57, t. II.
 Eau oxygénée (Acide titanique réactif de l'), 361, t. II.
 Eau oxygénée (Chromate et), 219, t. II.
 Eau oxygénée (Préparation de l'), 140, t. II.
 Eau pure, 127, t. I.
 Ébullition, 144, t. I.
 Ébullition (Point d'), 144, t. I.
 Ébullition tumultueuse, 152, t. I.
 Éclair, 313, t. II.
 Éclairage (Gaz d'), 494, t. I.
 Éclat, 8, 16, t. I.
 Efflorescence, 315, t. I; 68, t. II.
 Électricité (Quantité d'), 229, t. I.
 Électrique (Accumulateur), 273, t. II.
 Électrique (Inégalités dans la dissociation), 287, t. I.
 Électrique (Tension), 248, t. II.
 Électriques (Unités), 229, t. I.
 Électrodes, 226, t. I.
 Électrolyse, 164, 226, t. I.
 Électrolyse (Produits primaires et secondaires de l'), 232, t. I.
 Électrolyse du chlorure de magnésium, 124, t. II.
 Électrolytes, 226, t. I.
 Électrolytes (Dissociation des), 233, t. I.
 Électrolytique (Précipitation) des métaux, 226, 253, t. II.
 Électrolytiques (Solutions), 235, t. I.

- Éléments, 52, t. I.
 Éléments (Loi de la conservation des), 72, t. I.
 Élément (Notion d'), 72, t. I.
 Éléments (Poids de combinaison des), 170, t. I.
 Élément Leclanché, 197, t. II.
 Émail, 155, t. II.
 Émanations, 373, t. II.
 Émeri, 149, t. II.
 Énantiotropie, 303, t. I.
 Énergie, 26, t. I.
 Énergie (Autres formes de l'), 37, t. I.
 Énergie (Conservation de l'), 38, t. I.
 Énergie cinétique, 25, 26, t. I.
 Énergie libre, 247, t. I.
 Énergie liée, 247, t. I.
 Énergie totale, 247, t. I.
 Équations chimiques, 174, t. I.
 Équilibre (Constante d'), 9, t. II.
 Équilibre (États d'), 156, t. I.
 Équilibre chimique, 119, 244, 389, t. I.
 Équilibre chimique (Influence de la température sur l'), 392, t. I.
 Équilibre chimique (Influence des matières solides sur l'), 120, t. I.
 Équilibre chimique (Loi de l'), 158, t. I.
 Erbium (Poids de combinaison de l'), 170, t. I.
 Erg., 28, t. I.
 Erreurs d'expériences, 20, t. I.
 Espace, 5, t. I.
 Esprit-de-vin, 489, t. I.
 Étain, 71, t. I; 353, t. II.
 Étain (Alliages d'), 358, t. II.
 Étain (Bisulfure d'), 358, t. II.
 Étain (Papier d'), 353, t. II.
 Étain (Poids de combinaison de l'), 170, t. I; 354, t. II.
 Étain (Sel d'), 355, t. II.
 Étain (Sulfure d'), 355, t. II.
 Étain (Tétrachlorure d'), 356, t. II.
 Étalons de force électromotrice, 237, t. II.
 États, 8, t. I.
 Éteindre la chaux, 99, t. II.
 Éthane, 489, t. I.
 Éther, 490, t. I.
 Éthers-sels, 488, t. I.
 Éthylène, 491, t. I.
 Éthylène (Bromure d'), 492, t. I.
 Éthylène (Chlorure d'), 492, t. I.
 Éthylique (Alcool), 490, t. I.
 Éthylique (Éther), 490, t. I.
 Eutectiques (Mélanges), 314, t. II.
 Eutectique (Point), 315, t. II.
 Évaporation (Procédé par), 180, t. I.
 Expérience, 3, t. I.
 Explosions de chaudières, 152, t. I.
 Explosives (Matières), 90, t. II.
 Explosives (Propriétés), 190, t. I.
 Extrapolation, 91, t. I.
- F.**
- Faïence, 156, t. II.
 Faraday, 164, t. I.
 Faraday (Première loi de), 228, t. I.
 Faraday (Deuxième loi de), 230, t. I.
 Farine empoisonnée, 338, t. II.
 Farine fossile, 510, t. I.
 Fausses solutions, 512, t. I.
 Fehling (Liquueur de), 260, t. II.
 Feldspath, 156, t. II.
 Feldspath calcaire, 156, t. II.
 Fer, 65, t. I; 161, t. II.
 Fer (Actions catalytiques du), 188, t. II.
 Fer (Aluns de), 177, t. II.
 Fer (Carbure de), 162, 163, t. II.
 Fer (Chlorure de), 171, t. II.
 Fer (Combustion du), 77, t. I.
 Fer (Composés cyanogénés du), 181, t. II.
 Fer (Composés des sels de) et du bioxyde d'azote, 186, t. II.
 Fer (Ions du), 165, t. II.
 Fer (Métallurgie du), 188, t. II.
 Fer (Oxyde salin de), 174, t. II.
 Fer (Perfluorure de), 177, t. II.
 Fer (Poids de combinaison du), 170, t. I; 162, t. II.
 Fer (Sélénium de), 367, t. I.
 Fer-blanc, 358, t. II.
 Fer brut, 189, t. II.
 Fer carbonyle, 187, t. II.
 Fer doux, 162, t. II.
 Fer galvanisé, 230, t. II.
 Fer industriel, 162, t. II.
 Fer oxydé dialysé, 173, t. II.
 Fer spéculaire, 173, t. II.
 Ferrates, 181, t. II.
 Ferreux (Bromure), 171, t. II.
 Ferreux (Carbonate), 172, t. II.
 Ferreux (Chlorure), 171, t. II.
 Ferreux (Hydrate), 169, t. II.
 Ferreux (Iodure), 171, t. II.
 Ferreux (Ion), 165, t. II.
 Ferreux (Sulfate), 170, t. II.
 Ferreux-ammoniacal (Sulfate double), 171, t. II.

- Ferricyanures, 184, t. II.
 Ferricyanure (Ion), 185, t. II.
 Ferrioxalate (Ion), 187, t. II.
 Ferrique (Acétate), 178, t. II.
 Ferrique (Acide), 181, t. II.
 Ferrique (Bromure), 176, t. II.
 Ferrique (Chlorure), 175, t. II.
 Ferrique (Hydrate), 172, t. II.
 Ferrique (Hydrate) colloïdal, 172, t. II.
 Ferrique (Iodure), 176, t. II.
 Ferrique (Ion), 165, t. II.
 Ferrique (Oxyde), 173, t. II.
 Ferrique (Phosphate), 179, t. II.
 Ferriques (Sels), 175, t. II.
 Ferrique (Sulfate), 177, t. II.
 Ferrique (Sulfocyanate), 178, t. II.
 Ferrocyanhydrique (Acide), 182, t. II.
 Ferrocyanique (Ion), 181, t. II.
 Ferrocyanure de potassium, 182, t. II.
 Fixateur, 70, t. II.
 Flamme (Température d'une), 193, t. I.
 Flamme du bec Bunsen, 497, t. I.
 Flavéo (Sels), 225, t. II.
 Fluor, 55, 283, t. I.
 Fluor (Poids de combinaison du), 170, 283, t. I.
 Fluorescence, 110, t. II.
 Fluorine, 110, t. II.
 Fluorure de lithium, 85, t. II.
 Fluotitanate (Ion), 360, t. II.
 Fluozirconique (Acide), 363, t. II.
 Fondamentale (Loi) de la chimie, 7, t. I.
 Fonte, 162, t. II.
 Fonte blanche, 164, t. II.
 Fonte grise, 164, t. II.
 Force, 28, t. I.
 Forces chimiques, 100, 118, t. I.
 Force des acides, 286, t. I.
 Formamide, 505, t. I.
 Formique (Acide), 481, t. I.
 Formules chimiques, 173, t. I.
 Fours électriques, 119, t. II.
 Frigorifiques (Appareils), 408, t. I.
 Fumée, 217, t. I.
 Fusion de la glace (Chaleur de), 141, t. I.
 Fusion par pression, 155, t. I.
- G.**
- Gadolinium (Poids de combinaison du), 170, t. I.
 Gahn, 419, t. I.
 Galène, 68, t. I; 269, t. II.
 Gallique (Hydrate), 351, t. II.
 Gallique (Ion), 350, t. II.
 Gallique (Sulfate), 351, t. II.
 Gallium, 70, t. I; 347, 350, t. II.
 Gallium (Perchlorure de), 351, t. II.
 Gallium (Poids de combinaison du), 170, t. I; 350, t. II.
 Galvanoplastie, 246, t. II.
 Gay-Lussac, 83, 166, 179, t. I.
 Gay-Lussac (Loi de), 82, t. I.
 Gay-Lussac (Tour de), 340, 400, t. I.
 Gaz, 17, t. I.
 Gaz (Burette à), 378, t. I.
 Gaz (Constante R des), 106, t. I.
 Gaz (Eau de), 494, t. I.
 Gaz (Loi générale des), 86, 107, t. I.
 Gaz (Représentation géométrique des lois des), 88, t. I.
 Gaz (Solubilité des), 353, t. I.
 Gazomètres, 530, t. I.
 Gélatinobromure, 303, t. II.
 Gemme (Sel), 57, t. II.
 Géologiques (Réactions), 513, t. I.
 Germanichloroforme, 362, t. II.
 Germanié (Hydrogène), 362, t. II.
 Germanium, 71, t. I; 361, t. II.
 Germanium (Bioxyde de), 362, t. II.
 Germanium (Poids de combinaison du), 170, t. I.
 Germanium (Sulfure de), 362, t. II.
 Germanium (Tétrachlorure de), 362, t. II.
 Germes, 152, t. I.
 Gibbs (W.), 204, t. I.
 Glace 137, t. I.
 Glace (Chaleur de fusion de la), 140, t. I.
 Glace (Influence de la pression sur le point de fusion de la), 154, t. I.
 Glace (Pression de vapeur de la), 157, t. I.
 Glaise (Terre), 155, t. II.
 Glauber, 64, t. II.
 Glauber (Sel de), 63, t. I; 64, t. II.
 Globules rouges, 188, t. II.
 Glover (Tour de), 340, 400, t. I.
 Glucinium, 64, t. I; 134, 141, t. II.
 Glucinium (Hydrate de), 142, t. II.
 Glucinium (Ion), 141, t. II.
 Glucinium (Oxyde de), 142, t. II.
 Glucinium (Poids de combinaison du), 171, t. I; 141, t. II.
 Goldschmidt (H.), 208, t. II.
 Goudron, 494, t. I.
 Graduation (Bâtiments de), 57, t. II.
 Graduées (Éprouvettes), 223, t. I.
 Graham et Bunsen (Loi de) sur la diffusion, 113, t. I.

Graisses, 60, t. I.
 Gramme, 27, t. I.
 Graphite, 461, t. I.
 Graphite artificiel, 461, t. I.
 Gravure sur verre, 518, t. I.
 Grès, 510, t. I.
 Grès (Vaisselle de), 156, t. II.
 Gypse, 57, t. I; 111, t. II.
 Gypse brûlé, 112, t. II.

H.

Halogènes, 55, t. I.
 Halogènes (Considérations générales sur les), 295, t. I.
 Halogènes (Thermochemie des), 297, t. I.
 Hausmannite, 194, t. II.
 Haut fourneau, 188, t. II.
 Hélium, 62, 528, t. I.
 Hélium (Poids de combinaison de l'), 171, 528, t. I.
 Hématite brune, 173, t. II.
 Hématite rouge, 173, t. II.
 Héoglobine, 479, t. I.
 Henry, 323, 469, t. I.
 Henry (Loi d'), 323, t. I.
 Hermétique (Fermeture), 21, t. I.
 Hétérogènes (États), 467, t. I.
 Heure, 5, t. I.
 Hexagonal (Système), 314, t. I.
 Hexavanadique (Acide), 347, t. II.
 Homogènes (Matières), 10, t. I.
 Homologues (Séries), 488, t. I.
 Hope, 134, t. II.
 Houille, 457, t. I.
 Humboldt, 166, t. I.
 Hyacinthe, 363, t. II.
 Hydrargillite, 148, t. II.
 Hydrates, 161, t. I.
 Hydrazine, 416, t. I.
 Hydrofluogermanique (Acide), 362, t. II.
 Hydrofluosilicique (Acide), 518, t. I.
 Hydrogène, 98, t. I.
 Hydrogène (Combustion de l'), 115, t. I.
 Hydrogène (Ion), 236, t. I.
 Hydrogène (Peroxyde d'), 183, t. I.
 Hydrogène (Persulfure d'), 330, t. I.
 Hydrogène (Poids de combinaison de l'), 168, 171, t. I.
 Hydrogène (Propriétés de l'), 105, t. I.
 Hydrogène (Spectre de l'), 114, t. I.
 Hydrogène liquide, 109, t. I.
 Hydrolyse, 293, 361, t. I.
 Hydrolyse des acides dibasiques, 320, t. I.

Hydrolyse du chlorure ferrique, 175, t. II.
 Hydrosulfureux (Acide), 351, t. I.
 Hydroxylamine, 415, t. I.
 Hydroxyle, 181, t. I.
 Hyperbole, 92, t. I.
 Hypoazoteux (Acide), 395, t. I.
 Hypoazotites, 395, t. I.
 Hypobromites, 271, t. I.
 Hypochloreux (Acide), 242, t. I.
 Hypochloreux (Propriétés de l'acide), 244, t. I.
 Hypochloreux (Anhydride), 248, t. I.
 Hypochlorites, 243, t. I.
 Hypochlorites (Décomposition des), 245, t. I.
 Hypoiodite, 280, t. I.
 Hypophosphites, 446, t. I.
 Hypophosphoreux (Acide), 446, t. I.
 Hypophosphorique (Acide), 446, t. I.
 Hyposulfites (Solubilité des composés de l'argent dans les), 312, t. II.
 Hyposulfurique (Acide), 356, t. I.
 Hypothèse, 175, t. I.

I.

Iéna (Verre de), 121, t. II.
 Impuretés, 12, t. I.
 Incandescence (Appareils à), 496, t. I.
 Incandescence (Manchons à), 71, t. I; 364, t. II.
 Indécomposable (Matière), 52, t. I.
 Indium, 70, t. I; 347, 350, t. II.
 Indium (Dichlorure d'), 351, t. II.
 Indium (Hydrate d'), 352, t. II.
 Indium (Ion de l'), 352, t. II.
 Indium (Monochlorure d'), 352, t. II.
 Indium (Poids de combinaison de l'), 171, t. I; 351, t. II.
 Indium (Sulfite basique d'), 352, t. II.
 Indium (Trichlorure d'), 352, t. II.
 Induction, 13, t. I.
 Infernale (Pierre), 69, t. I; 300, t. II.
 Instable (Domaine), 67, t. II.
 Instable (Équilibre), 139, t. I.
 Intensité, 229, t. I.
 Intensité lumineuse, 187, t. II.
 Intermédiaires (Réactions), 269, t. II.
 Interpolation, 133, t. I.
 Inverses (Phénomènes), 117, t. I.
 Iodates, 280, t. I.
 Iode, 56, 272, t. I.
 Iode (Chlorure d'), 282, t. I.
 Iode (Composés oxygénés de l'), 280, t. I.

Iode (Ion), 279, t. I.
 Iode (Ion triple d'), 279, t. I.
 Iode (Poids de combinaison de l'), 171, 272, t. I.
 Iode (Teinture d'), 56, t. I.
 Iode (Trichlorure d'), 283, t. I.
 Iodhydrique (Gaz), 276, t. I.
 Iodhydrique (Préparation de l'acide), 328, t. I.
 Iodique (Acide), 280, t. I.
 Iodure d'amidon, 275, t. I.
 Iodure de phosphonium, 429, t. I.
 Iodure de potassium, 56, t. I; 20, t. II.
 Ions, 223, 224, t. I.
 Ions (Chaleur de formation des), 238, t. I.
 Ions actuels et ions virtuels, 290, t. I.
 Ions complexes, 2, t. II.
 Ions des acides dibasiques, 319, t. I.
 Ions divalents, 95, t. II.
 Ions virtuels, 290, t. I.
 Iridium, 72, t. I; 396, t. II.
 Iridium (Poids de combinaison de l'), 171, t. I; 397, t. II.
 Isomérisation, 225, t. I.
 Isomorphisme, 367, 368, t. I; 402, t. II.
 Isotherme, 465, t. I.

J.

Jaspe, 510, t. I.
 Jaugés (Ballons), 223, t. I.
 Joule, 141, t. I.

K.

Kaolin, 155, t. II.
 Kermès, 330, t. II.
 Kiesérite, 128, t. II.
 Kilojoule, 195, t. I.
 Kilogramme, 27, t. I.
 Kilomètre, 6, t. I.
 Kilowatt, 249, t. II.
 Kipp (Appareil de), 103, t. I.
 Kirchhoff, 51, 82, t. II.
 Klapproth, 362, 366, t. II.
 Krypton, 528, t. I.
 Krypton (Poids de combinaison du), 171, 529, t. I.
 Kunckel, 419, t. I.

L.

Labrador, 156, t. II.
 Laiton, 230, t. II.
 Lanthane, 65, t. I; 158, 160, t. II.

Lanthane (Poids de combinaison du), 171, t. I; 144, t. II.
 Lapis-lazuli, 157, t. II.
 Larmes de verre, 122, t. II.
 Leblanc, 74, t. II.
 Leclanché (Élément), 197, t. II.
 Lecocq de Boisbaudran, 350, t. II.
 Lente (Combustion), 78, t. I.
 Lessive mère, 36, t. II.
 Liberté (Degrés de), 153, t. I.
 Livre (Énergie), 247, t. I.
 Lignite, 457, t. I.
 Limite (Loi), 24, t. I.
 Limon, 155, t. II.
 Linde, 93, t. I.
 Linéaires (Fonctions), 91, t. I.
 Liquides (Corps), 16, t. I.
 Liquide neutre, 221, t. I.
 Litharge, 68, t. I; 264, t. II.
 Lithium, 63, t. I; 84, t. II.
 Lithium (Carbonate de), 85, t. II.
 Lithium (Hydrate de), 85, t. II.
 Lithium (Ion), 85, t. II.
 Lithium (Nitrate de), 85, t. II.
 Lithium (Phosphate de), 85, t. II.
 Lithium (Poids de combinaison du), 171, t. I; 82, t. II.
 Lithium (Sulfate de), 85, t. II.
 Litre, 6, t. I.
 Loi, 13, t. I.
 Lumière (Décomposition de l'eau de chlore à la), 201, t. I.
 Lutéo (Sels), 225, t. II.

M.

Machines idéales, 24, t. I.
 Magnesia alba, 130, t. II.
 Magnesia usta, 127, t. II.
 Magnésie, 63, t. I; 126, t. II.
 Magnésien (Phosphate ammoniac-), 131, t. II.
 Magnésienne (Mixture), 132, t. II.
 Magnésite, 130, t. II.
 Magnésium, 63, 99, t. I; 124, t. II.
 Magnésium (Azoture de), 133, t. II.
 Magnésium (Carbonate de), 130, t. II.
 Magnésium (Chlorure de), 127, t. II.
 Magnésium (Hydrate de), 126, t. II.
 Magnésium (Ion), 125, t. II.
 Magnésium (Lumière du), 125, t. II.
 Magnésium (Oxyde de), 126, t. II.
 Magnésium (Phosphates de), 131, t. II.

- Magnésium (Poids de combinaison du), 171, t. I.
- Magnésium (Platinocyanure de), 394, t. II.
- Magnésium (Silicates de), 133, t. II.
- Magnésium (Sulfate de), 128, t. II.
- Magnésium (Sulphhydrate de), 132, t. II.
- Magnétite, 174, t. II.
- Maillechort, 66 t. I; 230, t. II.
- Malachite, 252, t. II.
- Manganates, 198, t. II.
- Manganèse, 65, t. I; 191, t. II.
- Manganèse (Bioxyde de), 192, t. II.
- Manganèse (Borate de), 193, t. II.
- Manganèse (Composés complexes du), 206, t. II.
- Manganèse (Poids de combinaison du), 171, t. I; 191, t. II.
- Manganèse (Protoxyde de), 192, t. II.
- Manganèse (Sulfure de), 193, t. II.
- Manganèse (Tétrachlorure de), 195, t. II.
- Manganèse (Verres décolorés au), 196, t. II.
- Manganèse heptavalent, 199, t. II.
- Manganèse métallique, 191, t. II.
- Manganoux (Acide), 195, t. II.
- Manganoux (Carbonate), 193, t. II.
- Manganoux (Chlorure), 192, t. II.
- Manganoux (Hydrate), 192, t. II.
- Manganoux (Ion), 192, t. II.
- Manganoux (Sulfate), 192, t. II.
- Manganicyanhydriques (Série de composés), 207, t. II.
- Manganique (Chlorure), 194, t. II.
- Manganiques (Composés), 193, t. II.
- Manganique (Hydrate), 194, t. II.
- Manganique (Ion), 198, t. II.
- Manganocyanhydrique (Série), 207, t. II.
- Manganocyanure de potassium, 207, t. II.
- Mariotte (Flacon de), 151, t. I.
- Marne, 155, t. II.
- Masse, 22, 26, 28, t. I.
- Masse (Action de), 118, t. I; 167, t. II.
- Masse (Conservation de la), 22, t. I.
- Masse (Loi de l'action de), 391, t. I.
- Masse (Unité de), 27, t. I.
- Matière (Conservation de la), 22, t. I.
- Matières, 6, t. I.
- Matières pures, 12, t. I.
- Matte noire, 261, t. II.
- Matthiessen, 84, t. II.
- Mayer, 141, t. I.
- Mécaniques (Représentations), 176, t. I.
- Mélanges isomorphes, 129, t. II.
- Mercure, 68, t. I; 276, t. II.
- Mercure (Chaleur moléculaire du), 528, t. I.
- Mercure (Composés ammoniacaux complexes du), 292, t. II.
- Mercure (Composés azotés complexes du), 294, t. II.
- Mercure (Composés complexes du), 290, t. II.
- Mercure (Composés sulfurés complexes du), 294, t. II.
- Mercure (Cyanure de), 289, t. II.
- Mercure (Fluorure de), 287, t. II.
- Mercure (Ions du), 278, t. II.
- Mercure (Oxychlorures de), 286, t. II.
- Mercure (Oxyde de), 45, t. I; 282, t. II.
- Mercure (Oxydure de), 279, t. II.
- Mercure (Poids de combinaison du), 171, t. I; 278, t. II.
- Mercure (Sulfure de), 287, t. II.
- Mercureux (Azotate), 279, t. II.
- Mercureux (Chlorure), 280, t. II.
- Mercureux (Composés), 279, t. II.
- Mercureux (Ion), 278, t. II.
- Mercureux (Oxyde), 279, t. II.
- Mercureux (Sulfate), 280, t. II.
- Mercuriammonium, 292, t. II.
- Mercuricyanure (Ion), 290, t. II.
- Mercuri-diammonium, 292, t. II.
- Mercurique (Azotate), 282, t. II.
- Mercurique (Bromure), 286, t. II.
- Mercurique (Chlorure), 283, t. II.
- Mercurique (Iodure), 286, t. II.
- Mercurique (Ion), 278, t. II.
- Mercuriques (Sels), 282, t. II.
- Mercurique (Sulfate), 283, t. II.
- Métaantimonique (Acide), 332, t. II.
- Métaborique (Acide), 523, t. I.
- Métalloïdes, 54, t. I.
- Métaphosphorique (Acide), 435, 439, t. I.
- Métastable (Domaine), 140, t. I; 67, t. II.
- Métastable (Limite), 140, t. I; 305, t. II.
- Métastannique, 357, t. II.
- Métatungstique (Acide), 374, t. II.
- Métaux, 54, t. I.
- Métaux bivalents, trivalents, 321, t. I.
- Métaux (Généralités sur la chimie des), 1, t. II.
- Métaux (Précipitation électrolytique des), 226, t. II.
- Métaux (Série des tensions des), 251, t. II.
- Métaux (Solutions des) dans l'acide zotique, 242, t. II.
- Métavanadique (Acide), 347, t. II.
- Météorites, 161, t. II.

Méthane, 483, t. I; 117, t. II.
 Méthine, 486, t. I.
 Méthyle, 486, t. I.
 Méthyle (Chlorure de), 486, t. I.
 Méthylène, 486, t. I.
 Méthylène (Chlorure de), 485, t. I.
 Méthylène (Alcool), 487, t. I.
 Mètre, 5, t. I.
 Mica, 137, t. II.
 Micon, 6, t. I.
 Mildew, 259, t. II.
 Milliampères, 230, t. I.
 Millimètre, 6, t. I.
 Miniature, 270, t. II.
 Minium, 270, t. II.
 Mixtes (Cristaux), 367, t. I.
 Modes de la matière, 16, t. I.
 Mol, 185, t. I.
 Molaire (Poids), 105, 179, t. I; 402, t. II.
 Molécules, 178, t. I.
 Moléculaire (Chaleur), 527, t. I.
 Moléculaire (États), 16, t. I.
 Moléculaire (L'hypothèse), 177, t. I.
 Moléculaire (Poids), 105, t. I.
 Molybdène, 66, t. I; 366, 376, t. II.
 Molybdène (Bichlorure de), 378, t. II.
 Molybdène (Composés du chlore et du),
 378, t. II.
 Molybdène (Oxychlorures de), 379, t. II.
 Molybdène (Poids de combinaison du),
 171, t. I; 376, t. II.
 Molybdène (Tétrachlorure de), 378, t. II.
 Molybdène (Trichlorure de), 378, t. II.
 Molybdène (Trioxyde de), 376, t. II.
 Molybdène (Trisulfure de), 379, t. II.
 Molybdénite, 379, t. II.
 Molybdiques (Polyacides), 377, t. II.
 Monde extérieur, 3, t. I.
 Monocalcique (Phosphate), 115, t. II.
 Monoclinique (Système), 313, t. I.
 Monotropie, 303, t. I.
 Mordant, 157, 356, t. II.
 Morley, 163, t. I.
 Mortier, 103, t. II.
 Mussif (Or), 358, t. II.

N.

Naphtalène, 495, t. I.
 Naples (Jaune de), 264, t. II.
 Nature (Sciences de la), 1, t. I.
 Naturelles (Lois), 3, t. I.
 Négatif, 303, t. II.
 Neige (Cristaux de), 139, t. I.

Néodyme, 65, t. I; 158, 160, t. II.
 Néodyme (Poids de combinaison du),
 171, t. I.
 Néon, 62, 528, t. I.
 Néon (Poids de combinaison du), 171,
 529, t. I.
 Nessler (Réactif de), 291, t. II.
 Neutres (Sels), 318, t. I.
 Nickel, 66, t. I; 220, 226, t. II.
 Nickel (Cyanure de), 228, t. II.
 Nickel (Ions complexes ammoniacaux du),
 227, t. II.
 Nickel (Oxyde de), 227, t. II.
 Nickel (Poids de combinaison du), 171,
 t. I; 220, t. II.
 Nickel (Sulfate de), 227, t. II.
 Nickel-carbonyle, 228, t. II.
 Nickelage, 226, t. II.
 Nickeleux (Hydrate), 227, t. II.
 Nickeleux (Ion), 227, t. II.
 Nickelocyanure (Ion), 228, t. II.
 Niobium, 70, t. I; 347, 349, t. II.
 Niobium (Oxychlorure de), 350, t. II.
 Niobium (Pentachlorure de), 350, t. II.
 Niobium (Pentoxyle de), 349, t. II.
 Niobium (Poids de combinaison du),
 171, t. I; 349, t. II.
 Niobium (Trichlorure de), 350, t. II.
 Nitrates, 379, 384, t. I.
 Nitrés (Composés), 397, t. I.
 Nitrés (Composés organiques), 398,
 t. I.
 Nitriles, 504, t. I.
 Nitrosulfurique (Acide), 398, t. I.
 Nitrosyle (Chlorure de), 402, t. I.
 Nobles (Métaux), 297, 380, t. II.
 Noir de fumée, 456, t. I.
 Non conducteur, 226, t. I.
 Non saturé, 253, t. I.
 Normal (Gaz), 105, t. I.
 Normale (Pression), 80, t. I.
 Normale (Solution), 222, t. I.
 Normale (Température), 80, t. I.
 Normaux (Éléments), 280, t. II.
 Normaux (Sels), 318, t. I.

O.

Ofviva, 161, t. II.
 Oligiste, 173, t. II.
 Oligoclase, 156, t. II.
 Olivine, 133, t. II.
 Opale, 510, t. I.
 Or, 71, t. I; 380, t. II.

- Or (Chlorure d'), 382, t. II.
 Or (Chlorures doubles d'), 382, t. II.
 Or (Composés de l'), 382, t. II.
 Or (Composés complexes de l'), 384, t. II.
 Or (Hydrate d'), 382, t. II.
 Or (Ion), 382, t. II.
 Or (Métallurgie de l'), 387, t. II.
 Or (Poids de combinaison de l'), 171, t. I; 382; t. II.
 Or (Protochlorure d'), 383, t. II.
 Or (Sel d'), 382, t. II.
 Ordonnées, 90, t. I.
 Organique (Chimie), 60, t. I.
 Organique (L'azote en combinaison), 417, t. I.
 Orpiment, 341, t. II.
 Orthoantimonique (Acide), 331, t. II.
 Orthoborique (Acide), 522, t. I.
 Orthophosphorique (Acide), 435, t. I.
 Orthose, 456, t. II.
 Orthosilicique (Acide), 511, t. I.
 Os (Cendre d'), 436, t. I; 114, t. II.
 Oseille (Sel d'), 498, t. I; 42, t. II.
 Osmique (Acide), 399, t. II.
 Osmium, 72, t. I; 398, t. II.
 Osmium (Hydrates d'), 398, t. II.
 Osmium (Poids de combinaison de l'), 171, t. I; 399, t. II.
 Osmium (Tétraoxyde d'), 398, t. II.
 Osmiure d'iridium, 398, t. II.
 Osmotique (Pression), 253, t. II.
 Osmotique (Lois de la pression), 254, t. II.
 Outremer, 157, t. II.
 Oxalates de fer, 186, t. II.
 Oxalique (Acide), 498, t. I.
 Oxydant, 184, 382, t. I; 166, 204, t. II.
 Oxydases, 193, t. II.
 Oxydation, 162, t. I; 166, t. II.
 Oxydations (Formation de peroxyde d'hydrogène dans les), 264, t. II.
 Oxydation (Zones d') dans la flamme Bunsen, 498, t. I.
 Oxydation du phosphore à l'air, 423, t. I.
 Oxydes, 77, t. I.
 Oxygène, 45, 56, t. I.
 Oxygène (densité de l'), 93, t. I.
 Oxygène (Flamme de l'hydrogène brûlant dans l'), 121, t. I.
 Oxygène (Poids de combinaison de l'), 170, 171, t. I.
 Oxygène (Préparation industrielle de l'), 94, t. I.
 Oxygène (Propriétés physiques de l'), 79, t. I.
 Oxygène (Rapport entre l'ozone et l'), 96, t. I.
 Oxygène (Réaction de l'), 76, t. I.
 Oxygène liquide, 93, t. I.
 Oxygenium, 47, t. I.
 Ozone, 95, 425, t. I.
 Ozone et oxygène, 96, t. I.
- P.**
- Palladieux (Ion), 395, t. II.
 Palladium, 72, t. I; 394, t. II.
 Palladium (Combinaison de l'hydrogène et du), 395, t. II.
 Palladium (Nitrate de), 395, t. II.
 Palladium (Poids de combinaison du), 171, t. I; 396, t. II.
 Palladium (Sous-chlorure de), 396, t. II.
 Parfait (Gaz), 107, t. I.
 Passif (Chrome), 209, t. II.
 Pechblende, 369, t. II.
 Pentathionique (Acide), 355, 358, t. I.
 Perchlorates, 259, t. I.
 Perchlorique (Acide), 258, t. I.
 Perchromique (Acide), 219, t. II.
 Periodates, 281, t. I.
 Periodique (Acide), 281, t. I.
 Périodique (Classification), 401, 405, t. II.
 Permanent (Blanc), 139, t. II.
 Permanganique (Acide), t. II.
 Permanganique (Acide) pur, 200, t. II.
 Permanganique (Anhydride de l'acide), 200, t. II.
 Permanganique (Ion), 198, t. II.
 Peroxyde d'hydrogène (Formation de), 264, t. II.
 Perpetuum mobile, 38, t. I.
 Perpetuum mobile de première espèce, 158, t. I.
 Perpetuum mobile de seconde espèce, 159, t. I.
 Perruthénates, 399, t. II.
 Persulfurique (Acide), 349, t. I.
 Pétrifications, 104, 105, t. II.
 Pétrole, 489, t. I.
 Pfeffer, 253, t. II.
 Phases, 153, t. I.
 Phases (Loi des), 202, 204, t. I.
 Phénol, 495, t. I.
 Phénolphtaléine, 179, t. I.
 Phénomènes chimiques, 9, t. I.
 Phénomènes spontanés, 246, t. I.
 Phosgène (Gaz), 475, t. I.
 Phosphates, 437, t. I.

- Phosphates (Ions des), 438, t. I.
 Phosphomolybdique, 377, t. II.
 Phosphonium, 429, t. I.
 Phosphore, 58, 419, t. I.
 Phosphore (Biiodure de), 432, t. I.
 Phosphore (Combustion du), 76, t. I.
 Phosphore (Composés sulfurés du), 447, t. I.
 Phosphore (Fluorure de), 433, t. I.
 Phosphore (Formes allotropiques du), 420, t. I.
 Phosphore (Oxychlorure de), 441, t. I.
 Phosphore (Oxydation du), à l'air, 423, t. I.
 Phosphore (Pentabromure de), 432, t. I.
 Phosphore (Pentachlorure de), 430, t. I.
 Phosphore (Poids de combinaison du), 171, 425, t. I.
 Phosphore (Préparation du), 116, t. II.
 Phosphore (Sel de), 91, t. II.
 Phosphore (Sulfo-chlorure de), 448, t. I.
 Phosphore (Tribromure de), 432, t. I.
 Phosphore (Trichlorure de), 430, t. I.
 Phosphore (Triiodure de), 432, t. I.
 Phosphore (Vapeur de), 425, t. I.
 Phosphoré (Hydrogène), 428, t. I.
 Phosphoré (Hydrogène) liquide, 429, t. I.
 Phosphoré (Hydrogène) solide, 429, t. I.
 Phosphore blanc, 420, t. I.
 Phosphore rouge, 420, t. I.
 Phosphorescence, 423, t. I.
 Phosphorescence, 419, t. I.
 Phosphorescent, 114, t. II.
 Phosphoreux (Acide), 442, t. I.
 Phosphorique (Acide), 433, t. I.
 Phosphorique (Analyse quantitative de l'acide), 368, t. II.
 Phosphorique (Anhydride), 433, t. I.
 Phosphorite, 114, t. II.
 Photochimie, 201, t. I.
 Photochimiques (Actions), 211, t. I.
 Photographie, 297, t. II.
 Photomètre chimique, 187, 284, t. II.
 Physiques (Phénomènes), 2, t. I.
 Physiques (Propriétés) de l'oxygène, 79, t. I.
 Pierre (Age de), 510, t. I.
 Pierre des chaudières, 105, t. II.
 Piles (Tension des), 249, t. II.
 Pinksalz, 356, t. II.
 Pipette, 222, t. I.
 Platinates, 392, t. II.
 Platine, 71, t. I; 387, t. II.
 Platine (Composés complexes du), 393, t. II.
 Platine (Groupe du), 380, t. II.
 Platine (Mousse de), 124, t. I; 389, t. II.
 Platine (Noir de), 390, t. II.
 Platine (Poids de combinaison du), 171, t. I; 380, t. II.
 Platine (Propriétés catalytiques du), 369, t. II.
 Platine (Sel ammoniac de), 392, t. II.
 Platine (Tétrachlorure de), 393, t. II.
 Platineux (Chlorure), 393, t. II.
 Platineux (Hydrate), 393, t. II.
 Platinique (Hydrate), 392, t. II.
 Platinique (Thioacide), 392, t. II.
 Platinocyanhydrique (Acide), 394, t. II.
 Platinocyanogène (Ion), 394, t. II.
 Platinotypies, 392, t. II.
 Plâtre, 57, t. I.
 Plomb, 68, t. I; 262, t. II.
 Plomb (Acétate de), 267, t. II.
 Plomb (Azotate de), 265, t. II.
 Plomb (Bromure de), 264, t. II.
 Plomb (Carbonate de), 268.
 Plomb (Chromate de), 266, t. II.
 Plomb (Cristaux des chambres de), 399, t. I.
 Plomb (Hydrate de), 263, t. II.
 Plomb (Iodure de), 264, t. II.
 Plomb (Ion), 263, t. II.
 Plomb (Métallurgie du), 274, t. II.
 Plomb (Oxyde de), 264, t. II.
 Plomb (Peroxyde de), 270, t. II.
 Plomb (Poids de combinaison du), 171, t. I; 263, t. II.
 Plomb (Sulfate de), 265, t. II.
 Plomb (Tétrachlorure de), 271, t. II.
 Plomb (Vitriol de), 265, t. II.
 Plomb d'œuvre, 275, 313, t. II.
 Plomb dur, 335, t. II.
 Plomb tétravalent (Combinaisons du), 269, t. II.
 Poids, 28, t. I.
 Poids (Augmentation de) dans les combustions, 43, t. I.
 Poids (Conservation du), 21, t. I.
 Poids (Variation de) dans les phénomènes chimiques, 19, t. I.
 Poids de combinaison (Loi des), 166, t. I.
 Poids de combinaison des éléments, 169, t. I.
 Poids de combinaison de l'aluminium, 144, t. II.
 Poids de combinaison de l'antimoine, 325, t. II.

- Poids de combinaison de l'argent, 299, t. II.
- Poids de combinaison de l'argon, 528, t. I.
- Poids de combinaison de l'arsenic, 336, t. II.
- Poids de combinaison du baryum, 136, t. II.
- Poids de combinaison du bismuth, 321, t. II.
- Poids de combinaison du bore, 522, t. I.
- Poids de combinaison du brome, 267, t. I.
- Poids de combinaison du calcium, 123, t. II.
- Poids de combinaison du cæsium, 82, t. II.
- Poids de combinaison du carbone, 473, t. I.
- Poids de combinaison du chlore, 264, t. I.
- Poids de combinaison du chrome, 208, t. II.
- Poids de combinaison du cobalt, 220, t. II.
- Poids de combinaison du cuivre, 241, t. II.
- Poids de combinaison de l'erbium, 170, t. I.
- Poids de combinaison de l'étain, 354, t. II.
- Poids de combinaison du fer, 162, t. II.
- Poids de combinaison du fluor, 283, t. I.
- Poids de combinaison du gadolinium, 170, t. I.
- Poids de combinaison du gallium, 350, t. II.
- Poids de combinaison du germanium, 170, t. I.
- Poids de combinaison du glucinium, 141, t. II.
- Poids de combinaison de l'hélium, 528, t. I.
- Poids de combinaison de l'hydrogène, 168, t. I.
- Poids de combinaison de l'indium, 351, t. II.
- Poids de combinaison de l'iridium, 397, t. II.
- Poids de combinaison de l'iode, 272, t. I.
- Poids de combinaison du krypton, 529, t. I.
- Poids de combinaison du lanthane, 144, t. II.
- Poids de combinaison du lithium, 82, t. II.
- Poids de combinaison du magnésium, 171, t. I.
- Poids de combinaison du manganèse, 191, t. II.
- Poids de combinaison du mercure, 278, t. II.
- Poids de combinaison du molybdène, 376, t. II.
- Poids de combinaison du néon, 529, t. I.
- Poids de combinaison du nickel, 220, t. II.
- Poids de combinaison du niobium, 349, t. II.
- Poids de combinaison de l'or, 382, t. II.
- Poids de combinaison de l'osmium, 399, t. II.
- Poids de combinaison de l'oxygène, 168, t. I.
- Poids de combinaison du palladium, 396, t. II.
- Poids de combinaison du phosphore, 425, t. I.
- Poids de combinaison du platine, 380, t. II.
- Poids de combinaison du plomb, 263, t. II.
- Poids de combinaison du potassium, 4, t. II.
- Poids de combinaison du rhodium, 398, t. II.
- Poids de combinaison du rubidium, 82, t. II.
- Poids de combinaison du ruthénium, 400, t. II.
- Poids de combinaison du samarium, 171, t. I.
- Poids de combinaison du scandium, 144, t. II.
- Poids de combinaison du sélénium, 366, t. I.
- Poids de combinaison du silicium, 509, t. I.
- Poids de combinaison du sodium, 81, t. II.
- Poids de combinaison du soufre, 364, t. I.
- Poids de combinaison du strontium, 134, t. II.
- Poids de combinaison du tantale, 349, t. II.
- Poids de combinaison du tellure, 371, t. I.
- Poids de combinaison du terbium, 171, t. I.
- Poids de combinaison du thallium, 319, t. II.
- Poids de combinaison du thorium, 364, t. II.
- Poids de combinaison du thulium, 171, t. I.
- Poids de combinaison du titane, 361, t. II.
- Poids de combinaison du tungstène, 373, t. II.
- Poids de combinaison de l'uranium, 366, t. II.

- Poids de combinaison du vanadium, 349, t. II.
- Poids de combinaison du xénon, 529, t. I.
- Poids de combinaison de l'ytterbium, 144, t. II.
- Poids de combinaison de l'yttrium, 144, t. II.
- Poids de combinaison du zinc, 231, t. II.
- Poids de combinaison du zirconium, 363, t. II.
- Poids spécifique, 33, t. I.
- Polarisation, 226, t. II.
- Polonium, 371, t. II.
- Polymorphisme, 283, t. I; 100, t. II.
- Polysulfures, 329, t. I.
- Porcelaine (Terre à), 155, t. II.
- Pottasche, 27, t. II.
- Potasse, 16, t. II.
- Potassium, 62, t. I; 1, t. II.
- Potassium (Amalgame de), 14, t. II.
- Potassium (Amidure de), 44, t. II.
- Potassium (Argentocyanure de), 307, t. II.
- Potassium (Aurate de), 383, t. II.
- Potassium (Auricyanure de), 385, t. II.
- Potassium (Bicarbonat de), 30, t. II.
- Potassium (Bichromate de), 215, t. II.
- Potassium (Bisulfate de), 33, t. II.
- Potassium (Bromate de), 26, t. II.
- Potassium (Bromure de), 20, t. II. 1
- Potassium (Carbonate de), 27, t. II.
- Potassium (Chlorate de), 74, t. I; 21, t. II.
- Potassium (Chlorure de), 19, t. II.
- Potassium (Chloroiridate de), 396, t. II.
- Potassium (Chloroplatinat de), 13, t. II.
- Potassium (Chloroplatinat de), 391, 392, t. II.
- Potassium (Chromate de), 66, t. I; 213, t. II.
- Potassium (Cyanate de), 42, t. II.
- Potassium (Cyanure de), 40, t. II.
- Potassium (Ferrate de), 181, t. II.
- Potassium (Ferrioxalate de), 187, t. II.
- Potassium (Ferrooxalate de), 186, t. II.
- Potassium (Fluorure de), 20, t. II.
- Potassium (Fluosilicate de), 40, t. II.
- Potassium (Fluotantalate de), 350, t. II.
- Potassium (Fluothorate de), 365, t. II.
- Potassium (Hydrate de), 13, t. II.
- Potassium (Hydrure de), 43, t. II.
- Potassium (Iodate de), 26, t. II.
- Potassium (Iodure de), 20, t. II.
- Potassium (Ion), 4, t. II.
- Potassium (Manganicyanure de), 207, t. II.
- Potassium (Nitrate de), 35, t. II.
- Potassium (Nitrite de), 39, t. II.
- Potassium (Oxalate de), 42, t. II.
- Potassium (Perchlorate de), 25, t. II.
- Potassium (Permanganate de), 202, t. II.
- Potassium (Peroxyde de), 43, t. II.
- Potassium (Persulfate de), 33, t. II.
- Potassium (Platinocyanure de), 394, t. II.
- Potassium (Platinonitrite de), 393, t. II.
- Potassium (Poids de combinaison du), 171, t. I; 4, t. II.
- Potassium (Propriétés chimiques de l'hydrate de), 18, t. II.
- Potassium (Pyrosulfate de), 33, t. II.
- Potassium (Pyrosulfite de), 34, t. II.
- Potassium (Quadroxalate de), 42, t. II.
- Potassium (Réactions de l'ion), 11, t. II.
- Potassium (Silicate de), 39, t. II.
- Potassium (Sulfate de), 32, t. II.
- Potassium (Sulfhydrate de), 34, t. II.
- Potassium (Sulfite de), 34, t. II.
- Potassium (Sulfocyanate de), 507, t. I.
- Potassium (Sulfocyanure de), 42, t. II.
- Potassium (Sulfure de), 34, t. II.
- Potassium (Titanate de), 360, t. II.
- Poudre noire, 37, t. II.
- Pourpre de Cassius, 381, t. II.
- Poussières, 340, t. I.
- Praséo (Sels), 225, t. II.
- Praséodyme, 66, t. I; 158, 160, t. II.
- Praséodyme (Poids de combinaison du), 171, t. I.
- Précipitation des sels (Théorie de la), 9, t. II.
- Précipité fusible, 294, t. II.
- Précipité infusible, 293, t. II.
- Précision (Degré de), 11, t. I.
- Pression (Influence de la) sur la densité, 36, t. I.
- Pression (Influence de la) sur le point de fusion, 154, t. I.
- Pression (Influence de la), sur la solubilité, 255, t. I.
- Pression critique, 468, t. I.
- Pression osmotique, 253, t. II.
- Pression osmotique (Lois de la), 254, t. II.
- Pressions partielles (Loi de Dalton des), 110, t. I.
- Priestley, 45, t. I.
- Primaires (Sels), 318, t. I.
- Propane, 489, t. I.
- Proportions constantes (Loi des), 49, t. I.

Propriétés, 7, t. I.
 Propriétés (Rigueur de la loi des), 10, t. I.
 Protoplasme, 419, t. I.
 Prusse (Bleu de), 173, t. II.
 Prussiate jaune, 181, t. II.
 Prussique (Acide), 503, t. I.
 Pseudomorphoses, 301, t. I.
 Purpuro (Sels), 225, t. II.
 Pyrite, 180, t. II.
 Pyroantimonique (Acide), 332, t. II.
 Pyrolusite, 66, t. I; 195, t. II.
 Pyrophosphorique (Acide), 435, 438, t. I.
 Pyrosulfureux (Acide), 335, t. I.
 Pyrosulfurique (Acide), 347, t. I.
 Pyrosulfuryle (Chlorure de), 363, t. I.
 Pyrotechnie, 125, t. II; 136, t. II.
 Pyrrotine, 180, t. II.

Q.

Quadratique (Système), 313, t. I.
 Quantitative (Analyse), 223, t. I.
 Quantité active, 120, t. I.
 Quartz, 61, 509, t. I.
 Quartz enfumé, 509, t. I.

R.

Radiciaux, 486, t. I.
 Radium, 372, t. II.
 Ramsay, 526, t. I.
 Rayleigh, 526, t. I.
 R (Constante des gaz), 106, t. I.
 Réactifs, 43, t. I.
 Réactions, 43, t. I.
 Réaction (Chaleur de), 195, t. I.
 Réaction (Loi de la), 156, t. I.
 Réaction (Loi des degrés de), 246, t. I.
 Réactions géologiques, 513, t. I.
 Réalgar, 346, t. II.
 Recristallisation, 257, t. I.
 Recuit de l'acier, 164, t. II.
 Réducteurs (Agents), 204, t. II.
 Réduction, 162, t. I; 167, t. II.
 Réduction dans une flamme Buusen
 (zones de), 498, t. I.
 Réflexion avec rotation, 312, t. I.
 Réfrigérants (Mélanges), 141, t. I.
 Régale (Eau), 401, t. I.
 Régulier ou cubique (Système), 314, t. I.
 Reich, 351, t. II.
 Répartition (Loi de), 273, t. I.
 Révélateur, 69, t. II.
 Rhodium, 72, t. I; 397, t. II.

Rhodium (Composés du chlore et du),
 397, t. II.
 Rhodium (Poids de combinaison du),
 171, t. I; 398, t. II.
 Rhombique (Système), 313, t. I.
 Rhomboédrique (Système), 313, t. I.
 Richter, 351, t. II.
 Rouges (Feux), 136, t. II.
 Rouille, 162, t. II.
 Rubidium, 62, t. I; 82, t. II.
 Rubidium (Poids de combinaison du),
 171, t. I; 82, t. II.
 Rubis, 149, t. II.
 Ruthénates, 399, t. II.
 Ruthénium, 72, t. I; 399, t. II.
 Ruthénium (Poids de combinaison du),
 171, t. I; 400, t. II.
 Ruthénium (Tétraoxyde de), 399, t. II.
 Rutile, 359, t. II.

S.

Sal microcosmicum, 91, t. II.
 Sal mirabile, 64, t. II.
 Salées (Sources), 57, t. II.
 Salpêtre, 45, 58, t. I; 35, t. II.
 Salpêtre du Chili, 379, t. I; 62, t. II.
 Samarium, 158, t. II.
 Samarium (Poids de combinaison du),
 171, t. I.
 Sandaraque, 341, t. II.
 Saphir, 149, t. II.
 Sassoline, 522, t. I.
 Saturée (Combinaison), 488, t. I.
 Saturées (Combinaisons non), 491, t. I.
 Saturne (Extrait de), 268, t. II.
 Scandium, 65, t. I; 158, 160, t. II.
 Scandium (Poids de combinaison du),
 171, t. I.
 Scheele, 45, 417, t. I; 134, 373, 376, t. II.
 Scheele (Minéral plombifère de), 374, t. II.
 Scheele (Vert de), 339, t. II.
 Scheelite, 374, t. II.
 Schlippe (Sel de), 332, t. II.
 Schönite, 128, t. II.
 Schwefelkies, 180, t. II.
 Schweinfurt (Vert de), 339, t. II.
 Secondaires (Sels), 318, t. I.
 Seconde, 5, t. I.
 Sel amer, 128, t. II.
 Sel marin, 55, 63, 205, 219, t. I.
 Sélénie (Hydrogène), 366, t. I.
 Sélénieux (Acide), 369, t. I.
 Sélénique (Acide), 370, t. I.

- Sélénium, 57, 365, t. I.
 Sélénium (Chlorure de), 371, t. I.
 Sélénium (Poids de combinaison du), 171, 366, t. I.
 Sélénium (Tétrachlorure de), 371, t. I.
 Sels, 224, 235, t. I.
 Sels complexes, 129, t. II.
 Sels neutres, 318, t. I.
 Sels normaux, 318, t. I.
 Sels primaires, 318, t. I.
 Sels secondaires, 318, t. I.
 Sels (Dissociation des), 292, t. I.
 Sels (Dissolution des mélanges de), 257, t. I.
 Sels (Préparation des acides par leurs), 243, t. I.
 Sels (Solubilité des), 7, t. II.
 Sels (Thermochimie des), 237, t. I.
 Sensibilisés (Chromates), 217, t. II.
 Sensibilité de la balance, 31, t. I.
 Serpentine, 133, t. II.
 Sidérose, 172, t. II.
 Silicates, 511, t. I.
 Silex, 510, t. I.
 Silice, 61, 509, t. I.
 Silice amorphe, 510, t. I.
 Siliceux (Sable), 510, t. I.
 Silici-chloroforme, 516, t. I.
 Silicique (Acide), 511, t. I.
 Silicium, 61, 508, t. I.
 Silicium (Chlorure de), 515, t. I.
 Silicium (Fluorure de), 517, t. I.
 Silicium (Poids de combinaison du), 171, 509, t. I.
 Siliciure d'hydrogène, 516, t. I.
 Smalt, 66, t. I; 222, t. II.
 Sodée (Chaux), 99, t. II.
 Sodium, 63, 99, t. I; 45, t. II.
 Sodium (Acétate de), 81, t. II.
 Sodium (Action du) sur l'eau, 179, t. I.
 Sodium (Bicarbonate de), 73, t. II.
 Sodium (Bichromate de), 215, t. II.
 Sodium (Borate de), 80, t. II.
 Sodium (Bromure de), 59, t. II.
 Sodium (Bromate de), 61, t. II.
 Sodium (Carbonate de), 72, t. II.
 Sodium (Chlorate de), 250, t. I; 62, t. II.
 Sodium (Chlorure de), 57, t. II.
 Sodium (Chloroiodide de), 397, t. II.
 Sodium (Chloroplatinate de), 392, t. II.
 Sodium (Chromate de), 215, t. II.
 Sodium (Coloration donnée aux flammes par le), 49, t. II.
 Sodium (Hydrate de), 181, t. I; 54, t. II.
 Sodium (Iodure de), 59, t. II.
 Sodium (Ion), 49, t. II.
 Sodium (Métaphosphate de), 79, t. II.
 Sodium (Nitrate de), 62, t. II.
 Sodium (Nitrite de), 64, t. II.
 Sodium (Peroxyde de), 65, t. II.
 Sodium (Phosphate de), 77, t. II.
 Sodium et d'ammonium (Phosphate de), 91, t. II.
 Sodium (Poids de combinaison du), 171, t. I; 81, t. II.
 Sodium (Polysulfures de), 70, t. II.
 Sodium (Presse à), 48, t. II.
 Sodium (Silicate de), 79, t. II.
 Sodium (Solubilité du sulfate de), 64, t. II.
 Sodium (Sulfate de), 64, t. II.
 Sodium (Sulfate acide de), 69, t. II.
 Sodium (Sulfite de), 69, t. II.
 Sodium (Thiosulfate de), 70, t. II.
 Sodium métallique, 47, t. II.
 Sodique (Feldspath), 156, t. II.
 Solaire (Spectre), 51, t. II.
 Solides (Corps), 16, t. I.
 Solides (Influence des matières) sur l'équilibre chimique, 120, t. I.
 Solidification (Chaleur de), 150, t. I.
 Solubilité, 5, t. II.
 Solubilité (Augmentation apparente de la), 7, t. II.
 Solubilité (Courbe de), 60, t. II.
 Solubilité (Diminution de la), 7, t. II.
 Solubilité (Influence de la température et de la pression sur la), 254, t. I.
 Solubilité (Loi de) et loi de répartition, 324, t. I.
 Solubilité (Produit de), 9, t. II.
 Solubilité des différentes formes d'une substance, 308, t. I.
 Solubilité des gaz, 322, t. I.
 Solubilité des gaz (Loi de), 324, t. I.
 Solubilité des sels, 253, t. I; 7, t. II.
 Solubilité d'un sel en présence de son acide, 266, t. II.
 Solubilité et chaleur de dissolution, 255, t. I.
 Solubilités faibles (Détermination de), 100, t. II.
 Solutions, 12, t. I.
 Solutions (Théorie de l'équilibre des), 8, t. II.
 Solutions colloïdales, 512, t. I; 172, 341, t. II.
 Solutions électrolytiques, 235, t. I.
 Solution saturée, 5, t. II.

- Solution sursaturée, 6, t. II.
 Solvay, 77, t. II.
 Soude, 44, 64, 180, t. I; 54, 74, t. II.
 Soude brute, 75, t. II.
 Soude calcinée, 75, t. II.
 Soude (Verre soluble à la), 79, t. II.
 Souder, 80, t. II.
 Soudure, 80, t. II.
 Soudure dure, 80, t. II.
 Soudure tendre, 81, 358, t. II.
 Souffler le verre, 122, t. II.
 Soufre, 57, 301, t. I.
 Soufre amorphe, 305, t. I.
 Soufre (Bromure de), 359, t. I.
 Soufre (Chlorure de), 359, t. I.
 Soufre (Fleur de), 304, 310, t. I.
 Soufre (Fluorure de), 359, t. I.
 Soufre (Lait de), 304, t. I.
 Soufre (Poids de combinaison du), 171, 363, t. I.
 Soufre (Régénération du), 76, 114, t. II.
 Soufre (Vapeur de), 308, t. I.
 Spath-fluor, 55, 284, t. I; 110, t. II.
 Spath pesant, 138, t. II.
 Spécifique (Chaleur), 404, t. II.
 Spectraux (Phénomènes), 50, t. II.
 Spinelle, 150, t. II.
 Spontanés (Phénomènes), 246, t. I.
 Stabilité (Domaines de), 302, t. I.
 Stannate, 357, t. II.
 Stanneux (Bromure), 355, t. II.
 Stanneux (Chlorure), 355, t. II.
 Stanneux (Hydrate), 354, t. II.
 Stanneux (Iodure), 355, t. II.
 Stanneux (Ion), 354, t. II.
 Stannique (Acide), 357, t. II.
 Stannique (Chlorure), 356, t. II.
 Stannique (Hydrate), 356, t. II.
 Stannique (Ion), 355, t. II.
 Stannochlorhydriques (Acides), 355, t. II.
 Stassfurt (Gisement de sels de), 20, t. II.
 Stéatite, 133, t. II.
 Stibine, 70, t. I; 329, t. II.
 Strontianite, 135, t. II.
 Strontium, 64, t. I; 134, t. II.
 Strontium (Azotate de), 136, t. II.
 Strontium (Carbonate de), 135, t. II.
 Strontium (Hydrate de), 135, t. II.
 Strontium (Ion), 135, t. II.
 Strontium (Oxyde de), 134, t. II.
 Strontium (Poids de combinaison du), 171, t. I; 134, t. II.
 Strontium (Sulfate de), 135, t. II.
 Struvite, 132, t. II.
 Sublimé, 283, t. II.
 Sublimé corrosif, 283, t. II.
 Substitution (Produits de), 484, t. I.
 Sucre (Charbon de), 456, t. I.
 Sulfamide, 412, t. I.
 Sulfamique (Acide), 412, t. I.
 Sulfhydrates, 319, t. I.
 Sulfhydrique (Force de l'acide), 325, t. I.
 Sulfhydrique (Sels de l'acide), 320, t. I.
 Sulfite (Lessive de), 70, t. II.
 Sulfocyanique (Ion), 507, t. I.
 Sulfocyanogène, 507, t. I.
 Sulfure d'ammonium, 92, t. II.
 Sulfure d'ammonium (Emploi comme réducteur du), 94, t. II.
 Sulfure de cadmium, 238, t. II.
 Sulfate de cobalt, 222, t. II.
 Sulfure de fer, 179, t. II.
 Sulfure de magnésium, 132, t. II.
 Sulfure de platine, 392, t. II.
 Sulfure de plomb, 269, t. II.
 Sulfure de sodium, 70, t. II.
 Sulfure de zinc, 236, t. II.
 Sulfure de zirconium, 363, t. II.
 Sulfuré (Données thermochimiques sur l'hydrogène), 330, t. I.
 Sulfuré (Emploi en chimie analytique de l'hydrogène), 326, t. I.
 Sulfuré (Hydrogène), 318, t. I; 179, t. II.
 Sulfuré (Théorie de la préparation par le sulfure de fer de l'hydrogène), 326, t. I.
 Sulfureux (Acide), 333, t. I.
 Sulfureux (Anhydride), 331, t. I.
 Sulfureux (Dissociation de l'acide), 333, t. I.
 Sulfurique (Acide), 339, t. I.
 Sulfurique (Anhydride), 336, t. I.
 Sulfurique (Décomposition de l'acide), 347, t. I.
 Sulfurique (Données thermochimiques sur l'acide), 348, t. I.
 Sulfurique (Hydrate de l'acide), 343, t. I.
 Sulfurique (Ions de l'acide), 344, t. I.
 Sulfurique (Préparation par le vitriol vert de l'acide), 171, t. II.
 Sulfurique (Recherche analytique de l'acide), 346, t. I.
 Sulfurique (Usages de l'acide), 344, t. I.
 Sulfurique étendu (Acide), 343, t. I.
 Sulfurique solide (Acide), 342, t. I.
 Sulfuryle (Amidure de), 412, t. I.
 Sulfuryle (Chlorure de), 362, t. I.
 Sulfuryle (Chlorures de), 359, t. I.
 Sulfurylhydroxyle (Chlorure de), 361, t. I.

- Surchauffée (Eau), 151, t. I.
 Surfusion, 139, t. I.
 Sursaturation, 6, t. II.
 Sursaturées (Solutions), 254, t. I.
 Surtension (Vapeur en), 151, t. I.
 Sylvine, 19, t. II.
 Symboles chimiques, 173, t. I.
 Symétrie des cristaux, 312, t. I.
 Sympathique (Encres), 221, 245, t. II.
 Synthèse, 477, t. I.
- T.**
- Talc, 133, t. II.
 Tantale, 70, t. I; 347, 349, t. II.
 Tantale (Poids de combinaison du), 171, t. I; 349, t. II.
 Tare, 35, t. I.
 Tartre stibié, 70, t. I.
 Tartrique (Acide), 12, t. II.
 Tartroantimonique (Acide), 330, t. II.
 Tellure, 57, 365, 371, t. I.
 Tellure (Bioxyde de), 372, t. I.
 Tellure (Chlorure de), 373, t. I.
 Tellure (Poids de combinaison du), 171, 371, t. I.
 Tellure (Tétrachlorure de), 373, t. I.
 Telluré (Hydrogène), 372, t. I.
 Tellureux (Acide), 372, t. I.
 Tellurique (Acide), 372, t. I.
 Tellurique (Anhydride), 372, t. I.
 Température absolue, 85, t. I.
 Température critique, 468, t. I.
 Température de transformation, 303, t. I.
 Températures (Échelle des), 84, t. I.
 Température (Influence de la) sur la solubilité, 254, t. I.
 Température (Modifications de la densité causées par la), 36, t. I.
 Température (Modifications de la rapidité des réactions chimiques causées par la), 79, 125, t. I.
 Temps, 5, t. I.
 Tension électrique, 230, t. I; 248, t. II.
 Tension de vapeur des petites gouttes, 307, t. I.
 Tension du bain, 226, t. II.
 Tension des métaux, 251, t. II.
 Terreux (Métaux), 144, 158, t. II.
 Tétraborique (Acide), 524, t. I.
 Tétrachlorure de carbone, 485, t. I.
 Tétrathionique (Acide), 355, 358, t. I.
 Thalleux (Bromure), 318, t. II.
 Thalleux (Carbonate), 318, t. II.
 Thalleux (Chlorure), 318, t. II.
 Thalleux (Hydrate), 317, t. II.
 Thalleux (Iodure), 319, t. II.
 Thallcux (Ion), 317, t. II.
 Thalleux (Nitrate), 318, t. II.
 Thalleux (Sels), 317, t. II.
 Thalleux (Sulfate), 317, t. II.
 Thalleux (Sulfure), 318, t. II.
 Thallique (Hydrate), 319, t. II.
 Thallique (Ion), 319, t. II.
 Thallique (Sulfate), 319, t. II.
 Thallium, 68, t. I; 316, t. II.
 Thallium (Fluorure de), 319, t. II.
 Thallium (Poids de combinaison du), 171, t. I; 319, t. II.
 Thénardite, 69, t. II.
 Thermochimie, 191, t. I.
 Thermochimie des halogènes, 297, t. I.
 Thermochimie des sels, 237, t. I.
 Thermochimie de l'acide chlorhydrique, 237, t. I.
 Thermochimie des composés oxygénés du chlore, 262, t. I.
 Thermochimie du mercure, 295, t. II.
 Thermochimiques (Données) sur l'acide azotique, 385, t. I.
 Thermochimiques (Données) sur l'acide sulfureux, 336, t. I.
 Thermochimiques (Données) sur l'acide sulfurique, 348, t. I.
 Thermochimiques (Données) sur l'hydrogène sulfuré, 330, t. I.
 Thioacides, 501, t. I.
 Thioantimoniates, 332, t. II.
 Thioarséniate (Ion), 346, t. II.
 Thioarsénite (Ion), 342, t. II.
 Thiocarbonates, 501, t. I.
 Thiocarbonique (Acide), 501, t. I.
 Thiogermaniate (Ion), 362, t. II.
 Thiomolybdate, 379, t. II.
 Thioniques (Acides), 355, t. I.
 Thiostannate (Ion), 355, t. II.
 Thiosulfurique (Acide), 351, t. I.
 Thiotungstates, 376, t. II.
 Thiovanadate, 349, t. II.
 Thomas (Scorie), 116, 190, t. II.
 Thorine, 364, t. II.
 Thorique (Ion), 364, t. II.
 Thorite, 364, t. II.
 Thorium, 71, t. I; 364, t. II.
 Thorium (Azotate de), 365, t. II.
 Thorium (Poids de combinaison du), 171, t. I; 364, t. II.
 Thorium (Sulfate de), 364, t. II.

- Thulium (Poids de combinaison du), 171, t. I.
- Titane, 71, t. I; 359, t. II.
- Titane (Azoture de), 361, t. II.
- Titane (Oxyde de), 359, t. II.
- Titane (Poids de combinaison du), 171, t. I; 361, t. II.
- Titane (Tétrachlorure de), 360, t. II.
- Titaneux (Ion), 361, t. II.
- Titrer, 222, t. I.
- Toluène, 36, t. I.
- Tonnant (Gaz), 122, t. I.
- Tournesol, 179, t. I.
- Toxicité du chlorure mercurique, 283, t. II.
- Travail, 22, t. I.
- Travail (Conservation du), 23, t. I.
- Travail (Unité de), 28, t. I.
- Trempe, 163, t. II.
- Tricalcique (Phosphate), 115, t. II.
- Triclinique (Système), 313, t. I.
- Tridymite, 510, t. I.
- Triphosphate de sodium, 79, t. II.
- Triple (Point), 156, t. I.
- Trisulfamique (Acide), 413, t. I.
- Trithionique (Acide), 355, 357, t. I.
- Trona, 73, t. II.
- Tungstène, 66, t. I; 366, 373, t. II.
- Tungstène (Acier au), 373, t. II.
- Tungstène (Bronzes au), 375, t. II.
- Tungstène (Chlorures de), 375, t. II.
- Tungstène (Ioa), 374, t. II.
- Tungstène (Oxychlorures de), 375, t. II.
- Tungstène (Poids de combinaison du), 171, t. I; 373, t. II.
- Tungstène (Sulfure de), 376, t. II.
- Tungstène (Trioxyde de), 373, t. II.
- Tungstique (Acide), 374, t. II.
- Tungstique (Acide) colloïdal, 374, t. II.
- Turbith minéral, 283, t. II.
- Turquoise, 257, t. II.
- U.**
- Une (Matière), 12, t. I.
- Unités absolues, 41, t. I.
- Unités électriques, 229, t. I.
- Uraneux (Hydrate), 369, t. II.
- Uraneux (Ion), 369, t. II.
- Uraneux (Sels), 369, t. II.
- Uraniques (Rayons), 370, t. II.
- Uranium, 66, t. I; 366, t. II.
- Uranium (Chlorures d'), 369, t. II.
- Uranium (Jaune d'), 368, t. II.
- Uranium (Poids de combinaison de l'), 171, t. I; 366, t. II.
- Uranium (Trihydrate d'), 370, t. II.
- Uranium (Verre à l'), 368, t. II.
- Urauyte, 367, t. II.
- Uranyle (Hydrate d'), 367, t. II.
- Uranyle (Ion), 367, t. II.
- Uranyle (Nitrate d'), 367, t. II.
- Uranyle (Oxalate d'), 368, t. II.
- Uranyle (Phosphate d'ammonium et d'), 368, t. II.
- Uranyle (Sulfate d'), 370, t. II.
- Urao, 73, t. II.
- Urée, 476, t. I.
- Urée (Synthèse de l'), 506, t. I.
- V.**
- Valence, 449, t. I.
- Vanadeux (Ion), 348, t. II.
- Vanadium (Ions du), 348, t. II.
- Vanadium, 70, t. I.
- Vanadium, 347, t. II.
- Vanadium (Bichlorure de), 348, t. II.
- Vanadium (Bioxyde de), 348, t. II.
- Vanadium métallique, 349, t. II.
- Vanadium (Oxychlorure de), 348, t. II.
- Vanadium (Pentasulfure de), 349, t. II.
- Vanadium (Pentaoxyde de), 348, t. II.
- Vanadium (Poids de combinaison du), 171, t. I; 349, t. II.
- Vanadium (Tétrachlorure de), 348, t. II.
- Vanadium (Trichlorure de), 348, t. II.
- Vanadium (Trioxyde de), 348, t. II.
- Vanadyle (Trichlorure de), 348, t. II.
- Vapeur (Bain de), 150, t. I.
- Vapeur de la glace (Pression de), 157, t. I.
- Vapeur (Pression de), 142, 143, t. I.
- Vaporisation de l'eau (Chaleur de), 149, t. I.
- Vernis, 193, t. II.
- Verre, 513, t. I; 80, 120, t. II.
- Verre à vitres, 120, t. II.
- Verre blanc, 123, t. II.
- Verres de couleur, 123, t. II.
- Verre (Gravure sur), 518, t. I.
- Verre soluble, 40, t. II.
- Vert-de-gris, 252, t. II.
- Vinaigre, 483, t. I.
- Virage (Bain de), 387, t. II.
- Virer, 387, t. II.
- Vitesse de combustion (Influence de la température sur la), 79, t. I.
- Vitriol, 170, t. II.
- Vitriol bleu, 245, t. II.
- Vitriol vert, 170, t. II.

Vitriol (Préparation de l'huile de), 171, t. II.
 Vive (Chaux), 98, t. II.
 Volt, 230, t. I; 248, t. II.
 Voltaïques (Piles), 217, t. II.
 Volume critique, 468, t. I.
 Volumes des combinaisons gazeuses (Loi des), 165, t. I.
 Volumes d'oxygène et d'hydrogène dans l'eau (Rapport des), 163, t. I.
 Volume spécifique, 33, t. I.
 Vulcanisation du caoutchouc, 359, t. I.

W.

Watt, 249, t. II.
 Weldon (Boue de), 196, t. II.
 Withérite, 139, t. II.
 Wöhler, 145, t. II.
 Wolfram, 374, t. II.
 Wollaston, 394, 397, t. II.
 Wollastonite, 120, t. II.

X.

Xénon, 62, 528, t. I.
 Xénon (Poids de combinaison du), 171, 529, t. I.

Y.

Ytterbium, 65, t. I; 158, t. II.
 Ytterbium (Poids de combinaison de l'), 171, t. I; 144, t. II.
 Yttrium, 65, t. I; 158, 160, t. II.

Z.

Zéro absolu, 84, t. I.
 Zinc, 66, 102, t. I; 230, t. II.
 Zinc (Blanc de), 231, t. II.
 Zinc (Carbonate de), 235, t. II.
 Zinc (Chlorure de), 234, t. II.
 Zinc (Dissolution du) dans les acides, 232, t. II.
 Zinc (Hydrate de), 233, t. II.
 Zinc (Ion), 231, t. II.
 Zinc (Oxychlorure de), 235, t. II.
 Zinc (Oxyde de), 233, t. II.
 Zinc (Poids de combinaison du), 171, t. I; 231, t. II.
 Zinc (Poudre de), 231, t. II.
 Zinc (Préparation du), 231, t. II.
 Zinc (Sulfate de), 235, t. II.
 Zinc (Vitriol de), 235, t. II.
 Zincates, 233, t. II.
 Zircon, 362, t. II.
 Zircone, 363, t. II.
 Zirconique (Ion), 363, t. II.
 Zirconium, 71, t. I; 359, t. II.
 Zirconium (Hydrate de), 363, t. II.
 Zirconium (Poids de combinaison du), 171, t. I; 363, t. II.
 Zirconium (Sels du), 363, t. II.
 Zirconium (Sulfate de), 363, t. II.
 Zirconium (Tétrachlorure de), 363, t. II.

FIN DE L'INDEX.