

décompose d'abord en azotite, et se transforme ensuite en soude anhydre.

Ce sel est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

L'azotate de soude attire promptement l'humidité; aussi n'a-t-on pu le faire entrer dans la fabrication de la poudre.

**Usages.** — L'azotate de soude est employé pour la fabrication de l'acide azotique : cet acide se prépare, comme on sait, en décomposant l'azotate de soude par l'acide sulfurique. Ce sel donne, à poids égaux, plus d'acide azotique que l'azotate de potasse, car l'équivalent de la soude est plus léger que celui de la potasse.

M. Kuhlmann, en France, et M. Barclay, en Angleterre, ont proposé l'emploi de l'azotate de soude dans l'agriculture comme engrais.

Ce sel sert aussi à la fabrication de l'azotate de potasse. (Voy. *Nitre*.)

Sulfate de soude.  $\text{SO}_3, \text{NaO} + 10\text{HO}$ .

Le sulfate de soude, autrefois appelé *sel de Glauber*, est incolore, d'une saveur fraîche et amère; il cristallise en grands prismes obliques à base rhombe, qui contiennent 10 équivalents d'eau ou 56 pour 100 de leur poids.

Ce sel, exposé à l'air, s'effleurit; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il fond d'abord dans son eau de cristallisation; puis il perd peu à peu toute son eau, et présente le phénomène de la fusion ignée.

Il est indécomposable par la chaleur.

La solubilité du sulfate de soude, faible à froid, présente son maximum à la température de  $33^\circ$ .

Les cristaux de sulfate de soude qui se déposent à la température ordinaire contiennent, comme nous l'avons dit précédemment, 10 équivalents d'eau; mais ceux qui prennent naissance dans une liqueur dont la température dépasse  $33^\circ$  sont anhydres.

Le sulfate de soude, en se dissolvant dans l'eau, et surtout dans l'acide chlorhydrique, produit un froid considérable.

On peut avec un pareil mélange obtenir de la glace à peu de frais. Les proportions qui réussissent le mieux sont celles-ci :

Sulfate de soude.....	1500 gr.
Acide chlorhydrique.....	1200

L'opération s'exécute dans un appareil qui se compose d'un cylindre creux, destiné à recevoir le mélange réfrigérant. Ce cylindre est entouré d'une enveloppe à double fond, contenant de l'eau qui se change pendant l'opération en un cylindre de glace; on fait plonger en outre dans le mélange réfrigérant une boîte

métallique pleine d'eau qui se convertit aussi en glace. Ce n'est qu'après plusieurs opérations successives que l'on obtient quelques kilogrammes de glace. On estime que la glace préparée par ce moyen revient à environ 40 centimes le kilogramme.

**Préparation du sulfate de soude.** — Ce sel existe, en même temps que le chlorure de sodium, dans certaines sources, et se dépose par l'évaporation à l'état de sulfate double de soude et de chaux. Dans les salines, on donne à ce dépôt le nom de *schlot*.

Le schlot, traité par l'eau, est décomposé en sulfate de chaux

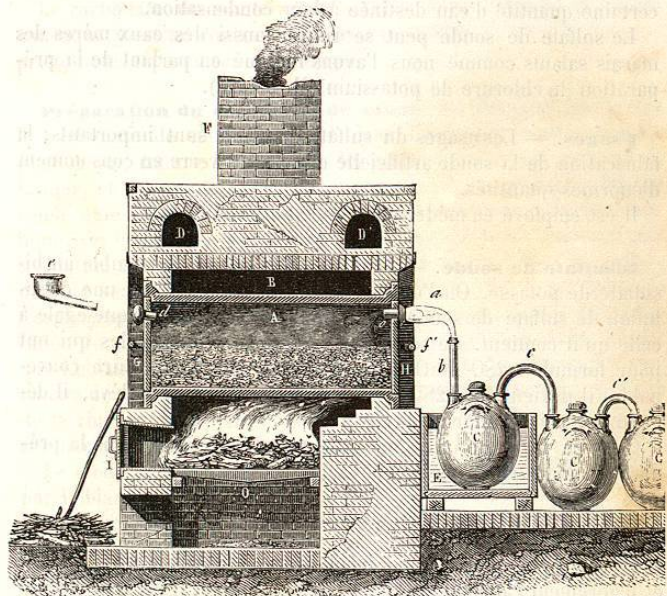
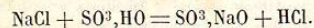


Fig. 23.

peu soluble et en sulfate de soude qui reste en dissolution et peut cristalliser.

On prépare ordinairement le sulfate de soude en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique :



La décomposition du sel marin par l'acide sulfurique s'exécute en grand dans des cylindres de fonte qui communiquent avec une série de bonbonnes contenant de l'eau destinée à condenser l'acide chlorhydrique (*fig. 23*).

Dans la plupart des fabriques montées sur une grande échelle, la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin s'opère dans des fours à réverbère.

Ces fours, construits en briques réfractaires, sont inattaquables, et permettent l'emploi d'acide sulfurique à 52°, tel qu'il sort des chambres de plomb.

La fabrication du sulfate de soude par ce procédé est continue.

Pour retenir l'acide chlorhydrique qui se dégage pendant la calcination du mélange de sel marin et d'acide sulfurique, on fait circuler ces vapeurs dans une série de bonbonnes contenant une certaine quantité d'eau destinée à leur condensation.

Le sulfate de soude peut se retirer aussi des eaux mères des marais salants comme nous l'avons indiqué en parlant de la préparation du chlorure de potassium (M. Balard).

**Usages.** — Les usages du sulfate de soude sont importants; la fabrication de la soude artificielle et celle du verre en consomment d'énormes quantités.

Il est employé en médecine comme purgatif.

**Bisulfate de soude.** — Le bisulfate de soude ressemble au bisulfate de potasse. On l'obtient de même en ajoutant à une dissolution de sulfate de soude une quantité d'acide sulfurique égale à celle qu'il contient. Ce sel cristallise en petites aiguilles qui ont pour formule :  $2\text{SO}^3, \text{NaO}, \text{HO}$  : chauffé à une température convenable, il devient  $\text{NaO}, 2\text{SO}^3$ ; puis, si la température s'élève, il dégage de l'acide sulfurique anhydre.

C'est ce bisulfate que l'on obtient comme résidu, dans la préparation industrielle de l'acide azotique.

Carbonate de soude.  $\text{CO}^2, \text{NaO} + 10\text{HO}$ .

Le carbonate de soude est incolore, inodore, d'une saveur âcre et légèrement caustique, d'une réaction alcaline. Il est très-soluble dans l'eau bouillante et cristallise par refroidissement de la liqueur saturée en gros prismes rhomboïdaux qui contiennent 10 équivalents d'eau ou 62, 69 pour 100.

Sa solubilité augmente avec la température :

100 p. d'eau à	0°	dissolvent	7,08	de carbonate de soude.
100	—	à 10°	—	16,66
100	—	à 20°	—	25,83
100	—	à 25°	—	30,83
100	—	à 30°	—	35,90
100	—	à 104°	—	48,50

(M. Poggiale.)

Exposé à l'air, le carbonate de soude perd une partie de son eau de cristallisation et s'effleurit. A 100°, il perd ses 10 équivalents d'eau et subit, vers le rouge vif, la fusion ignée, sans éprouver d'ailleurs aucune décomposition.

Le carbonate de soude est décomposé à la chaleur rouge par la vapeur d'eau qui en dégage tout l'acide carbonique et produit de l'hydrate de soude :  $\text{NaO}, \text{HO}$ .

La chaux, la baryte, la strontiane et la magnésie décomposent le carbonate de soude, s'emparent de l'acide carbonique et isolent la soude.

Le carbonate de soude est insoluble dans l'alcool, la soude caustique y est au contraire soluble; on utilise souvent cette propriété pour séparer ces deux corps.

**Préparation du carbonate de soude.** — Pendant longtemps le carbonate de soude employé dans l'industrie était retiré de plantes qui, comme les barilles, les salicors, croissent au bord de la mer, et qui contiennent une proportion assez considérable de soude unie à des acides organiques, principalement à l'acide oxalique. On brûlait ces plantes et on retirait de leurs cendres, par lixiviation et évaporation, des sels plus ou moins riches en carbonate de soude, qui portaient les noms de *soudes d'Alicante, de Carthagène, de Malaga, de Narbonne, d'Aigues-Mortes*. L'exploitation de ces soudes naturelles est devenue presque nulle depuis que Leblanc a donné les moyens de produire artificiellement le carbonate de soude en décomposant par la craie et le charbon, à l'aide de la chaleur, le sulfate de soude, que l'on produit en traitant le sel marin par l'acide sulfurique.

Le mode de préparation de la *soude artificielle* a été imaginé par Leblanc en 1791, au moment où la France, en guerre avec l'Europe coalisée, était privée de tous les produits qu'elle tirait jusque-là de l'étranger.

Cette découverte est considérée, à juste titre, comme l'une des plus importantes qui aient jamais été faites dans les arts industriels. Le procédé de Leblanc, perfectionné par Darcet et Anfrye, est aujourd'hui employé exclusivement pour la fabrication du carbonate de soude. Nous le décrirons avec quelques détails.

On introduit dans un four à réverbère (*fig. 24*) dont la sole de forme elliptique est construite en briques réfractaires ou même en pierre calcaire, et présente une grande surface, un mélange grossier de 400 kilogrammes de sulfate de soude anhydre, 400 kilogrammes de craie desséchée en poudre grossière, et 140 à 150 kilogrammes de charbon de terre.

Ces matières sont brassées de temps en temps avec un ringard de fer; elles se ramollissent au rouge, acquièrent peu à peu une

consistance pâteuse, en laissant dégager une grande quantité d'un gaz qui brûle avec une flamme bleue. Après quatre ou cinq heures de calcination, le mélange demi-fluide est brassé de nouveau, ramené sur les bords du fourneau avec un râteau de fer, et introduit dans une espèce de brouette de tôle épaisse, où on le laisse refroidir. Ce produit est appelé *soude artificielle brute*. Le mé-

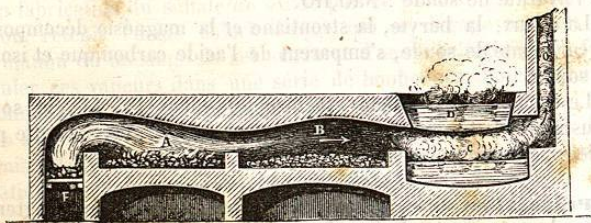


Fig. 24.

lange indiqué donne 550 à 600 kilogrammes de soude brute, marquant 38 à 40°.

La figure 24 représente un four à soude dans lequel toute la chaleur est utilisée. Le mélange de sulfate de soude, de carbonate de chaux et de charbon est d'abord desséché en B, puis calciné en A : les eaux provenant du lessivage de la soude brute sont évaporées dans une chaudière C.

Deux ouvriers peuvent fabriquer par jour plusieurs milliers de kilogrammes de soude brute.

La soude brute est d'un gris bleuâtre; elle est un peu poreuse; exposée à l'air humide, elle se délite et devient friable. Lorsqu'elle est de fabrication récente, elle présente une assez grande dureté. On la pulvérise quand elle s'est délitée, ou on la concasse, puis on la soumet à l'action de l'eau chaude, qui dissout toutes les parties solubles qu'elle contient. Le sulfure de calcium, qui se produit dans la réaction en même temps que le carbonate de soude, comme nous allons l'indiquer, le carbonate de chaux et le charbon en excès, sont séparés par décantation. La dissolution est évaporée dans des chaudières de fer. Le carbonate de soude se précipite au fond du vase; on l'enlève avec des écumoirs à mesure qu'il se dépose, et on le met à égoutter.

Le carbonate ainsi obtenu est souvent livré à l'industrie après qu'on l'a calciné dans un four à réverbère.

Ce produit est désigné dans le commerce sous le nom de *sel de soude*. Son degré alcalimétrique varie de 40 à 92°, suivant qu'il contient des quantités plus ou moins considérables de sulfate de soude ou de sel marin non décomposé. Le titre ordinaire du sel de soude est 80°.

Lorsqu'il s'agit de fabriquer des sels de soude à 92°, on procède à la purification du carbonate de soude par voie de cristallisation, afin d'enlever par les eaux mères les sels étrangers. Les cristaux ainsi obtenus, privés par la dessiccation de leur eau de cristallisation, donnent les sels du degré le plus élevé.

Lorsqu'on fait cristalliser deux fois le carbonate de soude, on obtient des cristaux très-blancs, qui sont livrés au commerce sous le nom de *cristaux de soude*, et dont on fait actuellement une grande consommation.

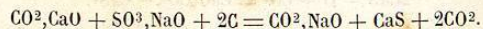
Voici la composition moyenne des cristaux de soude :

Carbonate de soude.....	36,47
Sulfate de soude.....	0,94
Chlorure de sodium.....	0,44
Eau de cristallisation.....	62,15

Nous donnerons maintenant la théorie de la fabrication de la soude artificielle.

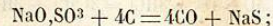
L'expérience démontre que l'on peut remplacer dans cette fabrication le carbonate de chaux par la chaux caustique, ce qui indique que l'acide carbonique de la craie se dégage, et ne joue aucun rôle dans la production du carbonate de soude. Seulement, comme cet acide carbonique se dégage au rouge en traversant une masse qui contient beaucoup de charbon, on conçoit qu'une partie de ce gaz puisse se changer en oxyde de carbone, qui, en brûlant, contribue à élever la température du four.

L'acide sulfurique du sulfate de soude est décomposé par le charbon, et les 3 équivalents d'oxygène qu'il contient, ainsi que l'équivalent d'oxygène de la chaux, produisent, avec 2 équivalents de carbone, 2 équivalents d'acide carbonique. Un de ces équivalents d'acide carbonique s'unit à la soude pour donner naissance à du carbonate de soude, et le calcium, se combinant avec le soufre, forme du sulfure de calcium : il résulte donc de cette réaction 1 équivalent de sulfure de calcium et 2 équivalents d'acide carbonique. La formule de la réaction est la suivante :

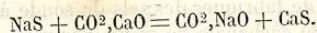


Le sulfure de calcium qui se forme dans ces conditions est insoluble dans l'eau, et par suite peut être facilement séparé du carbonate de soude.

La facilité avec laquelle le sulfate de soude est décomposé par le charbon permet de donner une autre théorie de la formation de la soude artificielle. On peut admettre en effet que le sulfure de sodium se forme d'abord par l'action désoxydante du charbon sur le sulfate de soude, et que ce corps, en réagissant sur le carbonate de chaux, produit du sulfure de calcium et du carbonate de soude

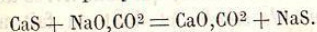


puis :

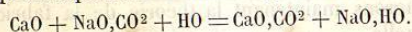


(M. Fremy.)

Le lessivage de la soude brute doit être effectué dans des conditions déterminées : si on lessive à haute température ou trop lentement, on peut perdre beaucoup de soude. En effet, le sulfure de calcium est alors attaqué par le carbonate de soude :

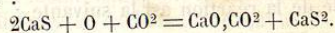


Ainsi les eaux de lavage renfermeront du sulfure de sodium; elles contiendront aussi de la soude caustique,  $\text{NaO}, \text{HO}$ , car dans la préparation de la soude brute, le carbonate de chaux, sous l'influence de la chaleur, s'est en partie décarbonaté, et la chaux qui en résulte décomposera une certaine quantité de carbonate de soude, lorsqu'on reprendra la matière par l'eau :

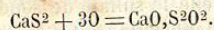


Le carbonate de soude, contenant de la soude caustique, est très-recherché pour la fabrication de la pâte à papier de paille ou de bois.

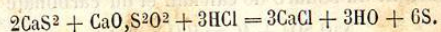
**Perfectionnements récents apportés à la fabrication du carbonate de soude.** — Dans la fabrication de la soude brute par le procédé Leblanc, on obtient, comme résidu de l'opération, du sulfure de calcium, dont on n'avait jusqu'ici tiré aucun parti et dont l'accumulation était même pour les usines une gêne considérable. Il est facile cependant de retirer de ce sulfure de calcium, qui est désigné sous le nom de *marcs de soude*, tout le soufre qu'il renferme, c'est-à-dire tout le soufre qui entrait dans la composition du sulfate de soude employé pour cette fabrication. Il suffit pour cela de le soumettre à l'action combinée de l'oxygène de l'air et de l'acide carbonique, résultant de la combustion du charbon. Il se forme du carbonate de chaux insoluble et du bisulfure de calcium soluble :



Dans les usines on appelle cette solution de bisulfure de calcium *eaux jaunes*, à cause de la couleur qu'elle présente. En laissant ces eaux jaunes s'oxyder à l'air, elles perdent leur couleur et deviennent *eaux blanches*; le bisulfure s'est changé en hyposulfite :



Or, en traitant par de l'acide chlorhydrique le mélange de ces deux liqueurs, fait en proportion convenable, il ne se dégage ni acide sulfurique ni acide sulfureux, tout le soufre est précipité :



La préparation de la soude par le procédé Leblanc exige une main-d'œuvre très-pénible et par suite très-coûteuse : il est indispensable en effet de brasser continuellement les matières sur la sole du four à réverbère pendant toute la durée de l'opération. On est arrivé à éviter cette main-d'œuvre en employant des fours tournants, dans lesquels par conséquent le brassage des matières se produit mécaniquement.

**Nouveaux procédés de fabrication du carbonate de soude actuellement à l'étude.** — On s'est proposé d'employer directement le chlorure de sodium, sans avoir besoin, comme dans le procédé Leblanc, de le transformer d'abord en sulfate de soude.

Le procédé de MM. Schloësing et Rolland est fondé sur le peu de solubilité du bicarbonate de soude. En faisant réagir sous pression du bicarbonate d'ammoniaque sur du chlorure de sodium, il y a double décomposition, conformément aux lois de Berthollet :

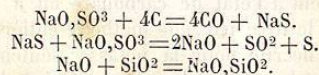


Le bicarbonate de soude, très-peu soluble, peut être séparé par filtration ou à l'aide de turbines.

Le bicarbonate soumis à l'action de la chaleur se change en carbonate neutre. Le chlorhydrate d'ammoniaque, traité par de la chaux, redonne de l'ammoniaque que l'on sature avec de l'acide carbonique, provenant tant de la décomposition du bicarbonate que de la calcination d'un calcaire naturel. La même quantité d'ammoniaque ressert donc indéfiniment, sauf les pertes inévitables dans la pratique.

On peut encore, en se servant du sulfate de soude, chercher à recueillir le soufre qui se trouve dans ce sulfate :

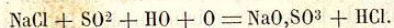
On y arrive en chauffant le sulfate de soude avec de la silice et du charbon :



Le soufre et l'acide sulfureux peuvent être recueillis. Quant au silicate de soude produit, dissous dans l'eau et décomposé par l'acide carbonique, il donne du carbonate de soude. Cette même dissolution, bouillie avec de la chaux, procure de la soude caustique et du silicate de chaux. D'autre part, ce silicate de soude peut entrer directement dans la composition du verre (M. Fremy).

Enfin M. Hargreaves est parvenu à préparer du sulfate de soude avec le sel marin sans employer pour cela l'acide sulfurique sortant des chambres de plomb, comme on le fait habituellement. Il obtient le sulfate de soude en faisant agir sur du chlorure de

sodium chauffé un mélange d'air, de vapeur d'eau et d'acide sulfureux :



Cet acide sulfureux s'obtient par la combustion des pyrites; la réaction se produit au rouge naissant. Quant à l'acide chlorhydrique, il est condensé dans les appareils ordinaires.

**Préparation du carbonate de soude pur.** — Le carbonate de soude du commerce n'est pas pur; il contient ordinairement de petites quantités de chlorure de sodium et de sulfate de soude: on le purifie en le faisant dissoudre dans de l'eau bouillante, et en troublant la cristallisation, jusqu'à ce que la liqueur soit complètement refroidie. La poudre cristalline qui se dépose est lavée sur un entonnoir avec de petites quantités d'eau distillée froide, qu'on renouvelle jusqu'à ce que le sel essayé ne contienne plus ni chlorure ni sulfate. On reconnaît que ce sel est pur en le dissolvant dans l'eau, en acidulant sa dissolution par l'acide azotique pur, et en s'assurant que cette dissolution n'est troublée ni par l'azotate d'argent, ni par le chlorure de baryum.

**Usages.** — Le carbonate de soude sert dans la fabrication du verre. On l'emploie aussi dans le blanchiment et la teinture, et principalement dans le lessivage des fils et des tissus. La soude brute, mêlée à de la chaux vive et lessivée, fournit une liqueur qui sert à fabriquer le savon.

Pour ces différents usages, on prépare annuellement en France 100 millions de kilogrammes de soude brute, et en Angleterre 150 millions.

*Détermination du titre pondéral d'une soude.*

Le carbonate de soude du commerce n'a de valeur que par la soude qu'il contient à l'état de carbonate ou à l'état caustique. On en détermine le titre par une méthode entièrement semblable à celle qui a été décrite pour la potasse; seulement, comme l'équivalent de la soude est plus léger que celui de la potasse, il faut moins de soude pour saturer la même quantité d'acide, et au lieu d'employer 4<sup>gr</sup>, 711, on n'opère que sur 3<sup>gr</sup>, 100 de la soude à analyser.

Si cette quantité représentait de la soude pure, elle exigerait pour sa saturation 4,9 grammes d'acide sulfurique concentré ou 100 demi-centimètres cubes d'acide sulfurique normal (100 divisions de la burette alcalimétrique de Gay-Lussac).

Pour faire l'analyse d'une soude du commerce, on dissout 31<sup>gr</sup> de la soude à essayer dans une quantité d'eau telle que cette dissolution occupe 500 centimètres cubes. On prend 50 centimètres cubes de cette liqueur avec la pipette, et l'on opère la saturation

en suivant les précautions indiquées précédemment. S'il faut pour la neutralisation 40 divisions de la burette, c'est que la soude essayée contient les 40 centièmes de son poids de soude pure NaO.

La soude du commerce contient quelquefois des sulfures, des sulfites ou des hyposulfites qui, se trouvant décomposés par l'acide sulfurique comme les carbonates, prennent une certaine quantité d'acide et rendent l'analyse inexacte. Dans ce cas, il est indispensable de transformer en sulfate les sels précédents en calcinant la soude avec quelques centièmes de chlorate de potasse (Gay-Lussac et Welter).

La soude du commerce contient assez souvent de la *soude caustique*; on peut en apprécier la proportion d'une manière suffisamment exacte, en décomposant la soude, que nous supposons plus ou moins caustique, par un excès de chlorure de baryum. Le carbonate alcalin produit du carbonate de baryte, tandis que la soude libre, réagissant sur le chlorure de baryum, met en liberté une quantité de baryte proportionnelle à la quantité de soude existant dans le carbonate.

On jette la liqueur sur un filtre qui retient le carbonate de baryte produit par le carbonate de soude. On lave le précipité et l'on fait passer dans les liqueurs, réunies aux eaux de lavage, un courant d'acide carbonique. Le poids de carbonate de baryte obtenu en second lieu indique la proportion de soude libre contenue dans le carbonate de soude essayé (Barreswil).

**Bicarbonate de soude.**  $2\text{CO}^2, \text{NaO}, \text{HO}$ .

Ce sel est incolore et cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans; sa réaction est alcaline; sa saveur est salée, mais beaucoup moins caustique que celle du carbonate neutre. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, qui n'en dissout que  $\frac{1}{10}$  de son poids; il est plus soluble dans l'eau chaude.

Au-dessus de 70°, une dissolution de bicarbonate de soude commence à laisser dégager de l'acide carbonique. Ce dégagement devient très-rapide dans l'eau bouillante, et le sel, passant par l'état de sesquicarbonate, se change bientôt en carbonate neutre. A la température ordinaire, une dissolution de bicarbonate de soude se décompose aussi, mais avec beaucoup de lenteur.

Le bicarbonate de soude sec se conserve à l'air sans se décomposer; mais lorsqu'on l'abandonne pendant plusieurs mois dans un air chargé d'humidité, il perd de l'acide carbonique et laisse un résidu de carbonate neutre de soude qui contient 5 équivalents d'eau:  $\text{CO}^2, \text{NaO}, 5\text{HO}$ .

Le bicarbonate de soude pur ne trouble pas à froid la dissolution des sels de magnésie. Ce caractère le distingue du carbonate neutre, qui précipite ces mêmes sels en blanc.

On obtient le bicarbonate de soude en cristaux transparents, d'un volume quelquefois considérable, en faisant passer de l'acide carbonique jusqu'à refus dans une dissolution de carbonate de soude neutre.

On prépare souvent le bicarbonate de soude, pour les usages de la médecine, en soumettant à l'action de l'acide carbonique les cristaux de carbonate de soude du commerce; la matière se transforme en bicarbonate, et perd 9 équivalents d'eau qui s'échappent en entraînant un peu de carbonate de soude, avec les autres sels solubles, tels que le sulfate et le chlorure. Dans ce cas, le bicarbonate se présente en masses amorphes et opaques.

Le bicarbonate de soude est employé en médecine dans la préparation des pastilles de Vichy; il est utilisé dans le traitement de la gravelle. On le trouve dans certaines eaux minérales, notamment dans l'eau de Vichy et dans celle de Carlsbad.

#### Sesquicarbonate de soude. $3\text{CO}_2, 2\text{NaO}, 4\text{HO}$ .

Ce sel pourrait être considéré comme formé par la combinaison d'équivalents égaux de carbonate neutre et de bicarbonate de soude.

On le désigne quelquefois dans le commerce sous le nom de *natron*, de sel de *trona*. Il existe en grandes quantités dans certains lacs d'Égypte, en Hongrie, et surtout en Afrique. Ce sel est souvent mêlé de carbonate neutre de soude: il contient aussi du sulfate de soude et du sel marin.

Ce sel est probablement le résultat de l'action du carbonate de chaux sur le sel marin.

#### Phosphates de soude.

Les phosphates de soude desséchés peuvent être représentés par les formules suivantes:

Phosphate de soude tribasique.....	$\text{PhO}^5, 3\text{NaO}$ ;
Phosphate de soude neutre.....	$\text{PhO}^5, 2\text{NaO}, \text{HO}$ ;
Phosphate de soude acide.....	$\text{PhO}^5, \text{NaO}, 2\text{HO}$ .

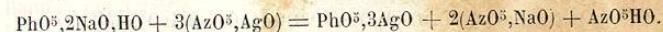
L'acide phosphorique étant un acide tribasique, c'est-à-dire pour former des sels, cet acide prenant constamment 3 équivalents de base, et dans certains phosphates l'eau fonctionnant comme une véritable base, on voit que dans le phosphate basique les 3 équivalents de base sont 3 équivalents de soude; dans le phosphate neutre, les 3 équivalents de base sont 2 équivalents de soude et 1 équivalent d'eau fonctionnant comme base; dans le phosphate acide de soude, les 2 équivalents de base sont 2 équivalents d'eau jouant le rôle de base, et le 3<sup>e</sup> équivalent de base est 1 équivalent de soude (Graham).

#### Phosphate neutre de soude. $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PhO}^5 + 24\text{HO}$ .

Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qui s'effleurissent facilement. Il perd 24 équivalents d'eau lorsqu'on le chauffe à 100°; le 25<sup>e</sup> équivalent d'eau n'est plus de l'eau de cristallisation, mais de l'eau basique qui ne se dégage qu'à une température beaucoup plus élevée, au rouge sombre; il est alors changé en pyrophosphate. Lorsque ce sel se dépose dans une liqueur dont la température dépasse 30°, il ne prend que 14 équivalents d'eau en cristallisant.

Le phosphate neutre de soude se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante.

Ce sel a une réaction légèrement alcaline: il forme dans les dissolutions d'azotate d'argent un précipité jaune de phosphate d'argent et la liqueur devient acide après la précipitation.



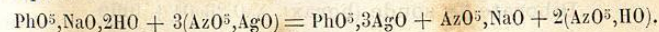
Le phosphate neutre de soude existe en quantité notable dans l'urine; on le prépare ordinairement en décomposant le phosphate acide de chaux,  $\text{PhO}^5, \text{CaO}, 2\text{HO}$ , par le carbonate de soude; il se dégage de l'acide carbonique, il se précipite du phosphate tribasique de chaux, et il reste dans la liqueur du phosphate de soude que l'on retire par évaporation.

Le phosphate neutre de soude est employé en médecine comme laxatif.

#### Phosphate acide de soude. $\text{NaO}, (\text{HO})^2, \text{PhO}^5 + 2\text{HO}$ .

On prépare ce sel en ajoutant un équivalent d'acide phosphorique au phosphate neutre de soude. Le phosphate acide de soude cristallise sous forme de prismes droits à base rhombe. Ce sel est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

La réaction du phosphate acide de soude est franchement acide. Lorsqu'on chauffe ce sel, il perd ses 2 équivalents d'eau de cristallisation; mais les 2 équivalents d'eau basique ne se dégagent que vers 250°; il est transformé alors en métaphosphate  $\text{NaO}, \text{PhO}^5$ . Il forme dans les dissolutions d'azotate d'argent un précipité jaune, et 2 équivalents d'acide azotique restent libres dans la liqueur:

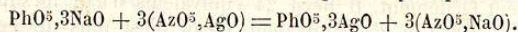


#### Phosphate de soude tribasique. $3\text{NaO}, \text{PhO}^5 + 24\text{HO}$ .

Ce phosphate s'obtient en mêlant le phosphate neutre de soude avec un excès de soude et en évaporant la liqueur jusqu'à ce qu'elle laisse déposer des cristaux.

Le phosphate de soude basique cristallise en prismes à six pans

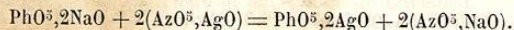
très-déliés, terminés par des faces obliques : la réaction de ce sel est fortement alcaline. Il produit dans les sels d'argent un précipité jaune, et la liqueur reste neutre après la précipitation :



**Pyrophosphate de soude.**  $2\text{NaO}, \text{PhO}^5 + 10\text{HO}$ .

Ce sel s'obtient en calcinant au rouge le phosphate neutre de soude  $\text{PhO}^5, 2\text{NaO}, \text{HO}$ . L'équivalent d'eau basique se dégage et le phosphate se transforme en pyrophosphate.

Ce sel diffère complètement par sa forme cristalline du phosphate neutre de soude : il ne contient que 10 équivalents d'eau, ne s'effleurit pas à l'air, et paraît moins soluble que le phosphate de soude : sa réaction est alcaline ; il forme dans les sels d'argent un précipité blanc de pyrophosphate d'argent ; la liqueur reste neutre après la précipitation :



**Métaphosphate de soude.**  $\text{NaO}, \text{PhO}^5$ .

Ce sel s'obtient en soumettant à la calcination le phosphate acide de soude  $\text{PhO}^5, \text{NaO}, 2\text{HO}$ , qui perd alors 2 équivalents d'eau et se change en métaphosphate.

Le métaphosphate de soude précipite en blanc les sels d'argent comme le pyrophosphate de soude ; mais le métaphosphate d'argent a pour formule :  $\text{PhO}^5, \text{AgO}$ , tandis que le pyrophosphate contient 2 équivalents d'oxyde d'argent.

**Arséniate neutre de soude.**  $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{AsO}^5 + 24\text{HO}$ .

Ce sel se dépose à zéro en gros cristaux qui contiennent 24 équivalents d'eau de cristallisation, 1 équivalent d'eau basique, et s'effleurissent rapidement lorsqu'on les expose à l'air. La dissolution d'arséniate neutre de soude possède une réaction alcaline : à 20°, ce sel cristallise avec 16 équivalents d'eau.

L'arséniate neutre de soude se prépare en saturant l'acide arsénique par le carbonate de soude.

Ce sel est employé en médecine dans le traitement des fièvres intermittentes et des maladies scrofuleuses. La liqueur de Pearson est formée de 5 centigrammes d'arséniate neutre pour 30 grammes d'eau.

**Biborate de soude (borax).**  $\text{NaO}, 2\text{BoO}^3 + 10\text{HO}$ .

Le biborate de soude porte le nom de *borax* dans le commerce. Il existe dans la nature ; on le trouve en Perse, dans l'Inde et dans la Chine.

Le borax naturel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, renfermant 47 pour 100 d'eau. Ces cristaux sont impurs et sont toujours mêlés d'une matière grasse dont la composition est incon-

nue. On désigne quelquefois le borax brut sous le nom de *tinkal*.

Pour le purifier, on le traite par l'eau de chaux, qui forme avec la matière grasse un composé insoluble, et l'on fait cristalliser le sel dans des vases de bois ou de plomb.

On produit ordinairement le borax en faisant réagir directement sur le carbonate de soude l'acide borique qui vient de Toscane.

100 kilogrammes d'acide borique de Toscane produisent 140 kilogrammes de borax susceptible d'être livré au commerce.

Le biborate de soude est incolore, d'une saveur et d'une réaction alcalines ; il se dissout dans 12 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante.

Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, qui contiennent 47 pour 100 d'eau ou 10 équivalents, semblables au borax naturel, lorsque la température de la dissolution est inférieure à 56°.

Une dissolution de borax marquant 30° à l'aréomètre de Baumé, qui cristallise à une température comprise entre 79° et 56°, laisse déposer du borax sous la forme octaédrique. Ces cristaux ne contiennent que 5 équivalents d'eau et sont représentés par la formule :  $2\text{BoO}^3, \text{NaO} + 5\text{HO}$  (MM. Payen et Buran).

Le borax se présente donc, comme beaucoup d'autres sels, sous deux formes cristallines et à deux degrés d'hydratation différents, suivant la température à laquelle s'est effectuée sa cristallisation.

Le borax octaédrique absorbe de l'eau et devient opaque dans l'air humide ; le borax prismatique perd de l'eau et devient octaédrique dans l'air sec.

Lorsqu'on soumet le borax à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation, puis se boursoufle et se déshydrate ; chauffé davantage, il subit la fusion ignée, en donnant naissance à une masse vitreuse qui conserve sa transparence

lorsqu'elle est mise à l'abri de l'air, mais qui devient opaque au contact de l'humidité.

**Usages.** — Le borax a des usages importants. Lorsqu'on le fond avec différents oxydes métalliques, il les dissout, et prend des teintes variables, qui servent, dans les analyses au chalumeau, à caractériser ces oxydes.

Ainsi l'oxyde de cobalt colore le borax en bleu ; l'oxyde de manganèse, en violet, etc.

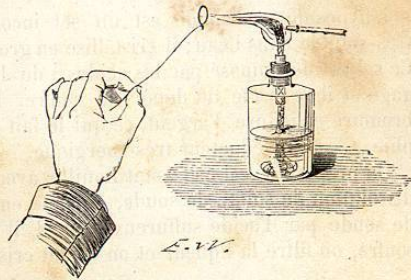


Fig. 25.

Pour faire ces essais au chalumeau, on forme une petite boucle à l'extrémité d'un fil de platine, et après avoir humecté cette partie du fil, on la plonge dans le borax pulvérisé. Une certaine quantité de ce sel, ayant adhéré au fil, on la chauffe à l'aide du chalumeau, de façon à en déterminer la fusion ignée, et à former entre les branches de l'anneau une perle incolore (fig. 25). Il suffit alors de toucher avec cette perle la substance à essayer, que l'on a, au préalable, finement pulvérisée, pour qu'une petite quantité s'attache au borax et pour qu'à l'aide d'une nouvelle fusion de la perle apparaisse la coloration caractéristique du métal contenu dans la substance.

Lorsqu'on réduit un oxyde par du charbon à une température élevée, on ajoute souvent dans le creuset une certaine quantité de borax qui agit comme fondant, recouvre le métal réduit et le préserve de l'oxydation.

Le borax sert aussi dans les soudures; quand on se propose de souder à une température élevée des métaux oxydables, on les recouvre de borax, qui, en fondant, les empêche de s'oxyder et dissout les traces d'oxydes qui s'opposeraient à la soudure.

Le borax entre dans la composition de certains verres. On l'emploie principalement dans la fabrication des verres très-fusibles et de quelques couvertes de poteries.

Dans le commerce, où l'on consomme de très-grandes quantités de borax, on est obligé de l'essayer pour connaître sa valeur. Le procédé d'analyse dont on fait usage est identique à celui que nous avons indiqué relativement à l'essai des potasses du commerce. Cet essai donne la quantité réelle de soude (NaO) contenue dans le borax.

#### Hyposulfite de soude. ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ).

L'hyposulfite de soude est un sel incolore, inaltérable à l'air, très-soluble dans l'eau; il cristallise en gros prismes rhomboïdaux. Ce sel est décomposé par les acides: de l'acide sulfureux se dégage et il se forme un dépôt de soufre. Il dissout les chlorure, bromure et iodure d'argent, ce qui le fait employer en photographie. C'est un réducteur très-énergique.

On prépare ce sel en faisant bouillir avec un excès de soufre une dissolution de sulfite de soude, obtenue en saturant du carbonate de soude par l'acide sulfureux. Quand il ne se dissout plus de soufre, on filtre la liqueur et on la fait cristalliser.

#### Silicate de soude.

On prépare le silicate de soude en faisant fondre de la silice avec de la soude ou du carbonate de soude. 1 partie de carbonate de soude anhydre peut faire entrer en fusion 3 parties de silice, et donner un silicate alcalin soluble dans l'eau.

On a obtenu un silicate de soude cristallisé en abandonnant à une évaporation lente une dissolution de silice dans la soude caustique: ce sel avait pour formule: ( $2\text{SiO}_2, 3\text{NaO}$ ) (M. Fritzsche).

Ce silicate de soude se combine facilement avec d'autres silicates pour former des silicates doubles.

Il entre dans la fabrication du verre ordinaire. Il présente toujours une teinte verte; aussi n'a-t-on pu jusqu'à présent l'appliquer à la fabrication du cristal.

## SELS AMMONIACAUX

### THÉORIE DE L'AMMONIUM.

La propriété que possède l'ammoniaque de s'unir aux acides, d'être caustique, de ramener au bleu le tournesol rougi par les acides, de verdir le sirop de violettes et de se substituer à un grand nombre d'oxydes métalliques en les précipitant de leurs dissolutions salines, a dû faire considérer depuis longtemps l'ammoniaque comme une véritable base comparable aux bases alcalines, potasse et soude. Seulement, ainsi que nous l'avons déjà dit dans la première partie de cet ouvrage, en parlant du gaz ammoniac (page 121), tandis que les propriétés, la forme cristalline des différents sels ammoniacaux sont entièrement analogues à celles des composés correspondants du potassium et du sodium, on donnait autrefois aux premiers des formules ne correspondant nullement à celles qui nous servent à représenter les derniers. Tandis que nous écrivons le sulfate de potasse, par exemple,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , on avait pour la formule du sulfate d'ammoniaque,  $\text{AzH}_3, \text{HO}, \text{SO}_3$ ; la loi de Mitscherlich sur l'isomorphisme n'était donc pas applicable dans ce cas.

Ampère a proposé le premier une théorie ingénieuse pour faire disparaître cette anomalie. Cette théorie, développée par Berzelius, est adoptée aujourd'hui par le plus grand nombre des chimistes.

Elle consiste à supposer que l'ammoniaque  $\text{AzH}_3$  n'est point une base, et qu'elle ne devient basique que par le concours de l'eau. Dans cette théorie, l'équivalent d'hydrogène que contient l'eau s'ajoute aux 3 équivalents d'hydrogène qui se trouvent dans l'ammoniaque pour former, avec l'azote, un radical particulier, une sorte de métal composé  $\text{AzH}_4$  que l'on nomme *ammonium*. Ce radical, s'unissant à l'équivalent d'oxygène de l'eau décomposée, constitue l'oxyde d'ammonium  $\text{AzH}_4\text{O}$ , qui se combine alors avec les oxacides à la manière des oxydes ordinaires pour former des sels ammoniacaux représentés d'une manière générale par la formule  $\text{A}, \text{AzH}_4\text{O}$ ; A désignant l'équivalent d'un acide quelconque.