

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, K_2SO_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 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 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 AzH_4O , 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.

Plusieurs faits viennent étayer cette théorie d'Ampère. D'abord le gaz-ammoniac sec ne forme pas de sels avec les oxacides; ainsi le composé qui résulte de son union avec l'acide sulfurique anhydre n'a aucun des caractères des sulfates : il ne précipite pas les sels de baryte.

Le radical ammonium n'a pas encore été isolé, mais Berzelius et de Pontin ont obtenu sa combinaison avec le mercure. Pour préparer cet amalgame, on peut appliquer le procédé qu'a employé Davy pour isoler le potassium et le sodium : il suffit de tailler sous forme de coupelle un morceau de chlorhydrate d'ammoniaque; cette coupelle légèrement humectée d'eau est mise en communication avec le pôle positif de la pile, tandis que le mercure qu'elle renferme communique avec le pôle négatif : au bout de peu de temps, le mercure se boursoufle et prend une consistance butyreuse.

On obtient plus facilement le même amalgame en faisant réagir à la température ordinaire l'amalgame de potassium ou de sodium sur une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque : il se forme du chlorure de potassium ou de sodium et de l'amalgame d'ammonium, qui occupe bientôt un volume environ six fois plus grand que celui de l'amalgame de potassium ou de sodium qui lui a donné naissance.

Cet amalgame est très-instable : il se détruit spontanément en dégageant du gaz ammoniac et de l'hydrogène.

Caractères distinctifs des sels ammoniacaux.

Les sels ammoniacaux sont isomorphes avec les sels de potasse correspondants; ils sont comme eux solubles dans l'eau. L'ammoniaque agit sur les acides comme une base énergique; elle les sature complètement et forme des sels neutres aux réactifs colorés.

Les sels ammoniacaux sont incolores, d'une saveur piquante. La plupart n'ont pas d'odeur sensible : cependant ceux qui contiennent des acides faibles, comme l'acide carbonique, possèdent l'odeur pénétrante de l'ammoniaque.

La chaleur volatilise ou décompose tous les sels ammoniacaux; ceux qui contiennent des acides gazeux, comme l'acide chlorhydrique, distillent sans éprouver d'altération; cependant plusieurs sels ammoniacaux dont l'acide est volatil éprouvent une décomposition partielle sous l'influence de la chaleur : ainsi le sulfate, l'azotate, l'azotite, sont décomposés avant le rouge sombre. Lorsque l'acide est fixe, l'ammoniaque se dégage complètement par l'action de la chaleur. Ainsi les phosphates, les borates d'ammoniaque sont décomposés par la chaleur en ammonia-

que, en eau, et laissent un résidu d'acide pyrophosphorique ou d'acide borique.

Les sels ammoniacaux sont très-faciles à distinguer de tous les autres sels.

Les alcalis fixes, la potasse, la soude, la chaux, etc., en dégagent, même à froid, un gaz qui ramène au bleu le papier rouge de tournesol : cette propriété n'appartient qu'à l'ammoniaque et à quelques bases organiques volatiles; ce gaz, d'une odeur pénétrante et caractéristique, produit, à l'approche d'un tube trempé dans l'acide chlorhydrique affaibli, des fumées blanches, très-épaisses, de sel ammoniac.

Les sels ammoniacaux se reconnaissent encore au moyen des réactifs suivants :

Acide tartrique. — Précipité blanc cristallin de bitartrate d'ammoniaque, si l'acide tartrique est en grand excès : ce précipité est beaucoup plus soluble que le bitartrate de potasse.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc gélatineux.

Acide chlorique, Acide perchlorique, Acide picrique. — Pas de précipité.

Sulfate d'alumine. — Précipité blanc, cristallin, d'alun ammoniacal.

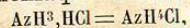
Chlorure de platine. — Précipité jaune de chlorure ammoniaco-platinique, laissant du platine pur par la calcination.

Les sels ammoniacaux ne forment pas de précipités avec les carbonates alcalins, les sulfures et le cyanoferrure de potassium.

On analyse les sels ammoniacaux en précipitant leur dissolution par le bichlorure de platine, lavant le précipité avec de l'alcool, qui ne dissout que l'excès de sel de platine, et déterminant le poids du chlorure ammoniaco-platinique dont la composition est connue. On peut encore analyser les sels ammoniacaux en les décomposant par un mélange d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique, et en mesurant le volume de l'azote qui se dégage : cette analyse s'exécute dans un appareil qui sera décrit à l'article *Analyse des substances organiques azotées*.

Les sels ammoniacaux peuvent être également analysés, en les décomposant par une base alcaline, et faisant rendre l'ammoniaque qui se dégage dans de l'acide sulfurique dont le titre est déterminé, avant et après l'expérience, au moyen du sucrate de chaux ou d'une dissolution de potasse.

Chlorhydrate d'ammoniaque ou Chlorure d'ammonium.



Équiv. = 53,50.

État naturel. — Le chlorhydrate d'ammoniaque se trouve dans l'urine humaine et dans la fiente de quelques animaux, particulièrement

rement des chameaux. Il existe en petite quantité dans les volcans et dans les fissures de certaines mines de houille en combustion.

Propriétés. — Le chlorhydrate d'ammoniaque, appelé souvent *sel ammoniac*, cristallise en octaèdres, ordinairement groupés en longues aiguilles de manière à présenter l'aspect de feuilles de fougère ou de barbes de plumes, il a une saveur piquante et pas d'odeur sensible. Sa densité est 1,45.

Il est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud. Cent parties d'eau à 18° dissolvent 36 parties de sel ammoniac, cent parties d'eau à 100° en dissolvent 89 parties.

La dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque peut dissoudre certains oxydes métalliques et notamment l'oxyde de zinc.

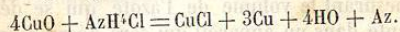
Le chlorhydrate d'ammoniaque est soluble dans l'alcool.

Ce sel se sublime, sans éprouver d'altération, à une température un peu inférieure au rouge sombre. La densité de sa vapeur est 1,0, correspondant à 8 volumes. Il est toujours anhydre.

Plusieurs métaux, et particulièrement les métaux des premières sections, peuvent le décomposer. Il se dégage du gaz ammoniac et de l'hydrogène, et il se forme un chlorure métallique.

Le potassium et le sodium produisent cette décomposition à une température assez basse; l'étain, le zinc, le fer agissent sur le sel ammoniac à une température plus élevée; l'expérience se fait facilement dans une petite cornue de verre à laquelle on adapte un tube recourbé qui s'engage sous une cloche pleine de mercure; on recueille ainsi 6 volumes d'hydrogène pour 2 volumes d'azote.

Presque tous les oxydes décomposent le sel ammoniac en produisant des chlorures métalliques, de l'azote et de l'eau résultant de l'action de l'hydrogène sur l'oxyde qui se trouve réduit.



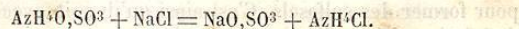
L'emploi du sel ammoniac pour décaper les métaux que l'on veut souder repose sur cette propriété.

Le sel ammoniac est élastique, et se laisse difficilement pulvériser: pour l'obtenir en poudre très-fine, on peut en faire une dissolution bouillante concentrée, qu'on refroidit le plus promptement possible en l'agitant continuellement; on produit ainsi un précipité cristallin, qui se réduit en une poudre fine lorsqu'on le dessèche.

Pour déterminer la composition du chlorhydrate d'ammoniaque, on le produit directement en unissant l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique à l'état gazeux; on reconnaît que ces deux gaz se combinent à volumes égaux pour former le sel ammoniac.

Préparation. — Ce sel a été pendant longtemps fabriqué exclusivement en Égypte. On l'obtenait dans ce pays en recueillant les produits volatils qui proviennent de la combustion de la fiente des chameaux.

On prépare aussi quelquefois le chlorhydrate d'ammoniaque en décomposant, à l'aide de la chaleur, le sulfate d'ammoniaque par le chlorure de sodium.



Au lieu d'opérer par la voie sèche, on peut agir sur des dissolutions de sulfate d'ammoniaque et de sel marin. En évaporant les dissolutions de ces deux sels mélangés, il se fait une double décomposition; le sel ammoniac cristallise le premier, tandis que le sulfate de soude reste dans les eaux mères.

On fabrique aussi le sel ammoniac, dans quelques localités, en recevant directement le carbonate d'ammoniaque résultant de la distillation des eaux vannes dans de l'acide chlorhydrique du commerce.

On purifie le sel ammoniac brut en le soumettant à une sublimation dans des vases en grès.

Usages. — Le sel ammoniac sert à préparer l'ammoniaque dans les laboratoires de chimie.

On l'emploie pour le décapage des métaux, et particulièrement du cuivre; le sel ammoniac est aussi employé dans quelques opérations de teinture.

Le chlorure d'argent étant soluble dans une dissolution aqueuse de sel ammoniac, on se sert quelquefois d'un mélange de ces deux sels pour argenter à froid le cuivre et le laiton.

Le sel ammoniac est employé dans l'extraction du platine pour précipiter ce métal de sa dissolution dans l'eau régale.

Enfin le sel ammoniac entre dans la composition d'un lut employé pour sceller le fer dans la pierre; ce lut se prépare en arrosant, avec une dissolution de sel ammoniac, de la limaille de fer préalablement mêlée à 1 ou 2 centimètres de soufre.

Sulfhydrate d'ammoniaque. $\text{AzH}^{\cdot}_3, \text{HS} = \text{AzH}^{\cdot}_3\text{S}.$

Le sulfhydrate d'ammoniaque se produit toujours dans la décomposition spontanée ou par la chaleur des matières organiques azotées contenant du soufre.

C'est ainsi que ce composé se forme dans les fosses d'aisances, dans la fabrication du noir animal, du gaz de l'éclairage, etc.

La solution aqueuse de sulfhydrate d'ammoniaque est incolore; ajoutée à une dissolution saline, elle y détermine un précipité, toutes les fois que le sulfure qui peut prendre naissance est insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins. C'est ainsi qu'il pré-

cipite de leurs dissolutions les métaux de la troisième section, qui ne sont pas précipités par l'acide sulfhydrique en formant des sulfures dont la couleur est quelquefois caractéristique. Ainsi les sels de zinc sont précipités en blanc, ceux de manganèse en rose, ceux de fer, de nickel, de cobalt, en noir.

Remarquons que le sulfure d'ammonium, étant un sulfure basique, pourra s'unir avec certains sulfures acides et les dissoudre pour former des sulfosels. C'est ainsi qu'il agit avec les sulfures de platine, d'or, d'étain et d'antimoine, qui peuvent ainsi être séparés des sulfures neutres avec lesquels ils pourraient être mélangés.

On comprend dès lors tout le parti que l'on peut tirer de ce réactif dans les analyses chimiques.

Préparation. — On peut obtenir le sulfhydrate d'ammoniaque, sous forme de cristaux très-volatils, en faisant réagir à basse température 2 volumes d'acide sulfhydrique et 4 volumes d'ammoniaque secs.

On le prépare en dissolution de la manière suivante : on partage une dissolution d'ammoniaque en deux parties égales, et dans l'une d'elles on fait passer jusqu'à refus du gaz acide sulfhydrique; il se produit alors du bisulfhydrate d'ammoniaque ou du sulfhydrate de sulfure d'ammonium, AzH^4S, HS , que l'on ramène à l'état de sulfhydrate en lui ajoutant la dissolution d'ammoniaque mise en réserve.

La dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque dissout le soufre, prend une teinte jaune et forme des polysulfures analogues aux polysulfures de potassium ou de sodium.

Azotate d'ammoniaque. $AzH^3, HO, AzO^3 = AzH^4O, AzO^3$.

Équiv. = 80,0.

Ce sel, connu autrefois sous le nom de *nitre inflammable*, cristallise en aiguilles longues et flexibles, qui s'accrochent ordinairement en formant des cannelures. Si la cristallisation se fait avec lenteur, on obtient de beaux prismes hexagonaux, qui ressemblent à ceux du nitre, et qui sont d'une transparence parfaite.

L'azotate d'ammoniaque a une saveur fraîche et piquante; il est légèrement déliquescent, soluble dans 2 parties d'eau froide et son propre poids d'eau bouillante. Ce sel est un de ceux qui abaissent le plus la température en se dissolvant dans l'eau. Sa dissolution aqueuse concentrée, mêlée avec de l'eau, produit encore un abaissement de température (Gay-Lussac).

L'azotate d'ammoniaque est toujours anhydre, quelle que soit la température à laquelle on l'a fait cristalliser. Il entre en fu-

sion au-dessus de 100°, et se prend par le refroidissement en une masse opaque.

Entre 240 et 250°, il se décompose en eau et en protoxyde d'azote : $AzO^3, AzH^3, HO = 4HO + 2AzO$.

Projeté dans un creuset chauffé au rouge, l'azotate d'ammoniaque s'enflamme subitement en produisant un léger sifflement et une lueur jaunâtre. Ce sel fait brûler avec beaucoup de vivacité la plupart des matières organiques et même le charbon.

Traité par un excès d'acide sulfurique très-concentré, il se transforme, comme par la chaleur, en eau qui est absorbée par l'acide sulfurique, et en protoxyde d'azote qui se dégage (Pelouze).

Préparation. — On prépare l'azotate d'ammoniaque en versant un léger excès d'ammoniaque liquide dans de l'acide azotique; on concentre la dissolution et on l'abandonne à un refroidissement lent.

Sulfate d'ammoniaque. $AzH^3, HO, SO^3 = AzH^4O, SO^3$.

Équiv. = 66,0.

Ce sel est incolore, amer, très-piquant, soluble dans son poids d'eau bouillante, et seulement dans deux fois son poids d'eau à 15°. Il cristallise avec facilité et affecte les mêmes formes que le sulfate de potasse, avec lequel il est isomorphe.

Le sulfate d'ammoniaque fond vers 150°, et se décompose au delà de 180°.

Préparation et usages. — On obtient dans les laboratoires le sulfate d'ammoniaque en versant un excès d'ammoniaque dans de l'acide sulfurique faible et en évaporant la liqueur.

Pour produire économiquement le sulfate d'ammoniaque, on transforme en sulfate le carbonate ammoniacal, qui provient soit de la distillation des matières animales, soit des eaux du gaz de l'éclairage, des urines putréfiées, des eaux vannes, etc. On fait filtrer ces eaux, qui sont chargées de carbonate d'ammoniaque, sur des couches de sulfate de chaux réduit en poudre fine; il se forme du carbonate de chaux insoluble et du sulfate d'ammoniaque soluble, qu'on retire par évaporation.

Les cristaux obtenus ainsi sont colorés par des matières organiques, que l'on détruit par un grillage du sel à l'air, puis on fait recristalliser.

La plus grande partie du sulfate d'ammoniaque du commerce est obtenue en faisant arriver dans de l'acide sulfurique l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque qui proviennent de la fabrication du gaz de l'éclairage ou de la distillation des eaux vannes.

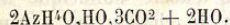
Le sulfate d'ammoniaque est surtout utilisé pour la préparation de la dissolution ammoniacale du commerce, pour celle du chlor-

hydrate et du carbonate d'ammoniaque, et dans la fabrication de l'alun ammoniacal. On s'en sert aussi comme engrais.

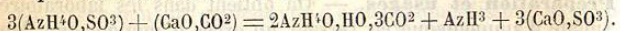
Carbonates d'ammoniaque.

On n'a pas réussi jusqu'à présent à obtenir le carbonate neutre d'ammoniaque, mais on connaît le sesqui et le bicarbonate.

Sesquicarbonate d'ammoniaque, carbonate d'ammoniaque des pharmacies, sel volatil d'Angleterre.



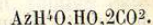
On prépare ce sel en chauffant un carbonate alcalin ou terreux, et particulièrement le carbonate de chaux, avec le sulfate ou le chlorhydrate d'ammoniaque. On fait un mélange en parties égales de carbonate de chaux et de sulfate d'ammoniaque ; on l'introduit dans une cornue de grès, que l'on remplit aux trois quarts, et qu'on chauffe à une chaleur modérée : bientôt ces deux sels se décomposent réciproquement ; il se dégage du gaz ammoniac et du sesquicarbonate d'ammoniaque, qui se condense en croûtes blanches, cristallines, dans le col de la cornue et dans le récipient. On facilite la condensation des vapeurs en refroidissant le récipient au moyen de linges mouillés. Quand l'opération est terminée, on laisse refroidir l'appareil, on détache le sesquicarbonate du récipient, et l'on conserve ce sel dans des flacons bouchés. Lorsqu'on s'est servi de sulfate d'ammoniaque impur, on obtient un produit coloré qu'il faut soumettre à une nouvelle sublimation.



M. H. Deville a pu obtenir ce sesquicarbonate bien pur et cristallisé en prismes droits à base rectangle en dissolvant le sel du commerce dans de l'ammoniaque concentrée et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée.

La réaction du sesquicarbonate d'ammoniaque est fortement alcaline ; sa saveur est caustique et piquante, il exhale une odeur ammoniacale très-prononcée. Au contact de l'air, il perd peu à peu du gaz ammoniac, devient opaque, pulvérulent, et se change en bicarbonate, qui est le carbonate d'ammoniaque le plus stable à la température ordinaire.

Bicarbonate d'ammoniaque.



Le bicarbonate d'ammoniaque se prépare en faisant arriver de l'acide carbonique jusqu'à refus dans la dissolution ammoniacale du commerce.

Le bicarbonate d'ammoniaque est isomorphe avec le bicarbonate de potasse. Il répand à l'air une légère odeur ammoniacale,

et se volatilise lentement sans perdre sa transparence. Il est soluble dans 8 fois son poids d'eau froide ; il se décompose à l'ébullition, comme son isomorphe, en sesquicarbonate.

Usages des carbonates d'ammoniaque. — Les carbonates ammoniacaux sont employés comme réactifs dans les laboratoires ; en médecine, on se sert du sel *volatil d'Angleterre* (sesquicarbonate) comme d'un excitant très-énergique.

On emploie les carbonates d'ammoniaque pour rendre plus légère la pâte des pains de luxe et des pâtisseries.

Phosphate neutre d'ammoniaque. $2\text{AzH}^{\circ}\text{O},\text{HO},\text{PhO}^3$.

Le phosphate neutre d'ammoniaque est incolore, il cristallise en prismes obliques à base rhombe. Ces cristaux perdent de l'ammoniaque au contact de l'air.

Il verdit le sirop de violettes, se décompose sous l'influence de la chaleur, perd toute son ammoniaque et les deux tiers de l'eau qu'il contient, et laisse un résidu d'acide métaphosphorique PhO^3 , HO.

Il est soluble dans 4 parties d'eau froide et dans une quantité beaucoup moins considérable d'eau bouillante ; à la température de l'ébullition, il se transforme peu à peu en phosphate acide d'ammoniaque, $\text{AzH}^{\circ}\text{O},2\text{HO},\text{PhO}^3$.

Préparation. — On prépare le phosphate neutre d'ammoniaque comme les phosphates neutres de soude et de potasse, en versant dans une dissolution de phosphate acide de chaux un léger excès d'ammoniaque liquide ; il se précipite un phosphate de chaux insoluble, et le phosphate neutre d'ammoniaque reste dans la dissolution ; ce sel cristallise quand on fait évaporer la liqueur ; mais la dissolution devenant acide par l'évaporation, il faut, au moment de la cristallisation, verser de l'ammoniaque dans la liqueur, de manière à la rendre légèrement alcaline.

Si cependant on ajoutait un excès d'ammoniaque à la dissolution du phosphate neutre, on obtiendrait le phosphate $3\text{AzH}^{\circ}\text{O},\text{PhO}^3$.

Usages du phosphate d'ammoniaque. — Ce sel sert à préparer l'acide métaphosphorique. Pour obtenir cet acide, il suffit de maintenir pendant quelque temps au rouge le phosphate d'ammoniaque. Comme le résidu retient toujours un peu d'ammoniaque, on y ajoute quelques gouttes d'acide azotique, et on le calcine de nouveau.

En imprégnant les étoffes d'une dissolution de phosphate ammoniacal, on peut les rendre incombustibles. Le sel ammoniacal se décompose par l'action de la chaleur ; l'acide métaphosphorique

qui se produit recouvre le tissu d'un enduit vitreux et le préserve du contact de l'air. Dans ces conditions, le tissu se carbonise, mais sans donner de flamme, et ne peut par conséquent propager l'incendie. Le borate d'ammoniaque et tous les sels facilement fusibles produiraient des effets analogues (Gay-Lussac).

Phosphate ammoniaco-sodique. ($\text{NaO}, \text{AzH}^3\text{O}, \text{HO}, \text{PhO}^3 + 8\text{HO}$)

Ce sel est connu sous le nom de *sel de phosphore, sel fusible de l'urine, sel microcosmique*. Il existe en quantité assez considérable dans l'urine, d'où il se dépose par l'évaporation.

Lorsqu'on le chauffe au rouge, il laisse pour résidu du métaphosphate de soude. Cette décomposition fait employer le phosphate ammoniaco-sodique comme fondant dans les essais au chalumeau.

On le prépare en faisant dissoudre à chaud dans 2 parties d'eau 6 ou 7 parties de phosphate de soude cristallisé et 1 partie de sel ammoniac; la dissolution laisse déposer par le refroidissement de gros cristaux transparents, dont la forme est le prisme oblique à base rhombe; les eaux mères contiennent du chlorure de sodium.

On prépare encore ce sel double en unissant directement, par la voie humide, le phosphate de soude au phosphate d'ammoniaque.

Ce sel, exposé à l'air, s'effleurit en perdant à la fois de l'eau et de l'ammoniaque.

LITHIUM. Li.

Équiv. = 6,43.

En 1807, Arfvedson fit la découverte d'un nouvel oxyde alcalin, la *lithine*, existant dans quelques minéraux très-rares provenant des mines de fer d'Utoë, tels que la *pétalite*, le *spodumène*, la *tourmaline apyre*. On l'a rencontrée depuis dans la *lépidolithe* ou *mica rose* de Bohême, la *minette* des Vosges, ainsi que dans les eaux de Carlsbad.

Davy, ayant soumis la lithine à l'action de la pile, isola le lithium.

C'est un métal blanc, présentant l'aspect et l'éclat de l'argent. Il est très-malléable. Il se conserve bien dans l'air parfaitement sec. C'est le plus léger de tous les métaux; sa densité est de 0,5936. Il est plus dur que le potassium et le sodium.

Le lithium et ses composés ont été successivement étudiés par Berzelius, Hermann, MM. Rammelsberg, Muller, Mayer, Bunsen et Mathiessen, et en 1857 par M. Troost, qui a fait une étude complète du lithium et de ses sels. La méthode qui sert à préparer le potassium et le sodium n'est pas applicable au lithium. Quand on décompose le chlorure de lithium par le sodium, on obtient un alliage de sodium et de lithium (M. Troost).

MM. Bunsen et Mathiessen ont obtenu ce corps en quantité assez considérable en décomposant le chlorure de lithium par la pile.

Il forme avec l'oxygène un seul oxyde, comme le magnésium.

Oxyde de lithium (Lithine). LiO.

Équiv. = 14,43.

L'oxyde de lithium, anhydre et pur, est blanc, à cassure cristalline. Il n'attaque pas le platine, dans lequel il peut être porté à une température voisine de la fusion de ce métal.

Le chlore, le soufre, le phosphore agissent sur la lithine comme sur la potasse et la soude, mais le charbon ne décompose pas l'oxyde de lithium, tandis qu'il décompose la potasse et la soude.

On peut préparer cet oxyde en décomposant l'azotate de lithine dans un creuset d'argent maintenu très-longtemps au rouge; la décomposition est beaucoup plus rapide quand on ajoute du cuivre (M. Hugo Muller).

L'oxyde de lithium se dissout lentement dans l'eau, avec un dégagement de chaleur très-peu sensible. La dissolution est fortement alcaline; sa saveur est très-caustique. La lithine hydratée, chauffée fortement, fond au-dessous du rouge; refroidie, elle présente une cassure cristalline: elle est onctueuse au toucher; elle attire l'humidité de l'air, mais moins rapidement que la potasse et la soude. Mise dans l'eau, elle s'y dissout lentement. Sa formule est LiO,HO.

Le minéral le plus avantageux pour extraire l'hydrate de lithine est la triphylline, minéral assez rare qui contient de 5 à 7 p. 100 de lithine.

M. Troost a indiqué récemment un procédé d'une exécution facile pour l'extraction en grand de la lithine. Ce procédé consiste à fondre dans un fourneau à vent un mélange de

Lépidolithe pulvérisé.....	1000 grammes.
Carbonate de baryte.....	1000 —
Sulfate de baryte.....	500 —
Sulfate de potasse.....	300 —

Le mélange fond facilement, et la séparation se fait d'une manière très-nette. On obtient de la sorte du sulfate de lithine, d'où l'on peut extraire cette base en le décomposant par la baryte.

Lorsque la lithine est obtenue à l'état de sulfate, il est facile de produire ses sels. Le chlorure est préparé en traitant le sulfate par le chlorure de baryum.

Si l'on veut produire l'azotate de lithine, on traite le sulfate par l'azotate de baryte; puis, en évaporant, on sépare par cristallisation l'azotate de lithine.

La lithine caustique peut être extraite facilement du sulfate de lithine, par la baryte.

Caractères distinctifs des sels de lithine.

Potasse, soude, ammoniacque.....	Pas de précipité.
Acide phosphorique.....	Précipité blanc peu soluble.
Acide tartrique.....	Pas de précipité.
Acide oxalique.....	Pas de précipité.
Acide picrique.....	Précipité jaune.

Les sels de lithine, chauffés au chalumeau, communiquent à la flamme extérieure une belle teinte rouge caractéristique.

Le chlorure de lithium est soluble dans un mélange de parties égales d'alcool et d'éther; les chlorures de potassium et de sodium ne se dissolvent pas dans ce mélange.

Il y a une analogie complète entre les sels de lithine et ceux de magnésie. Ainsi le carbonate de lithine est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Il n'existe pas de bicarbonate de lithine, analogue au bicarbonate de potasse ou de soude. Le chlorure et l'azotate de lithine sont déliquescents comme les composés correspondants du magnésium. Enfin le phosphate de lithine est insoluble comme le phosphate de magnésie (M. Troost).

CÆSIUM, RUBIDIUM ET THALLIUM.

A la suite du potassium, du sodium et du lithium, de beaucoup les plus importants des métaux alcalins, viennent se placer le cæsium et le rubidium, que l'on trouve ordinairement associés au potassium dans la nature. Ces métaux ont été rencontrés jusqu'ici en si faible proportion qu'il a fallu, pour en constater l'existence, une méthode d'analyse aussi sensible que l'est l'analyse spectrale, dont nous avons indiqué le principe dans la première partie de cet ouvrage (page 95). Le rubidium et le cæsium ont été découverts en 1860 par MM. Bunsen et Kirchhoff, en soumettant à l'examen spectroscopique les sels résultant de l'évaporation des eaux mères de la saline de Dürkheim; ils constatèrent ainsi la présence de nouvelles raies n'appartenant à aucun métal connu.

Ces métaux se rencontrent également dans la lépidolithe et dans les eaux minérales de Bourbonne-les-Bains, de Vichy et du Mont-Dore. Les cendres de plusieurs végétaux, notamment de la betterave et du tabac, contiennent de petites quantités de rubidium.

Ce dernier métal a l'aspect brillant de l'argent, sa densité est égale à 4,516; il fond à 38°,5 et se volatilise au rouge. Ses propriétés chimiques sont les mêmes que, celles du potassium; aussi ses composés sont-ils isomorphes avec les correspondants du potassium. Il doit son nom aux deux raies rouges caractéristiques de son spectre.

Le cæsium n'a pas encore été isolé; mais ses sels sont isomorphes des sels correspondants du potassium. Ils donnent un spectre remarquable par une belle raie bleue, qui a valu au métal le nom qu'il porte.

L'analyse spectrale a permis plus récemment de découvrir un troisième métal, le thallium, dans les produits de la combustion de certaines pyrites, notamment de celles exploitées sur les bords de la Meuse et dans les environs d'Alais. Dans les usines où ces pyrites sont employées à la fabrication de l'acide sulfurique, le thallium se dépose, à l'état de sulfate, dans la partie de l'appareil où l'on refroidit l'acide sulfureux avant de le faire arriver dans les chambres de plomb. Ce métal, dont le spectre est caractérisé par une bande verte éclatante, a été reconnu comme corps nouveau par M. Crookes, mais c'est M. Lamy qui a reconnu sa nature et l'a isolé le premier à l'état métallique.

Le thallium, par ses propriétés physiques, se rapproche du plomb. Il en a la couleur et la malléabilité, sa densité est 11,9; il fond à 290°. Par ses propriétés chimiques, il se rapproche au contraire des métaux alcalins: il s'altère facilement à l'air, et forme un oxyde soluble dans l'eau et rappelant les propriétés de la potasse.

MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

Les trois premiers métaux que nous allons étudier, le baryum, le strontium et le calcium, ont entre eux de grandes analogies: en se combinant avec l'oxygène, ils forment un protoxyde, qui est une base énergique, et un bioxyde, qui est neutre. Ce protoxyde donne avec les acides carbonique, sulfurique, phosphorique et silicique des sels insolubles dans l'eau.

BARYUM. Ba.

Équiv. = 68,64.

Le baryum fut découvert en 1808 par Davy, en décomposant la baryte (protoxyde de baryum) par la pile.

Davy isola ce métal en façonnant une petite capsule avec de la baryte hydratée, et plaçant dans l'intérieur un globe de mercure; cette capsule fut mise sur une lame métallique en communication avec le pôle positif d'une pile; le pôle négatif venait se rendre dans le mercure. Il se produisit ainsi un amalgame de baryum qui, pour être préservé de l'oxydation, fut recouvert immédiatement d'huile de naphte. Cet amalgame, soumis à la distillation dans une cornue de verre, laissa un résidu de baryum. La décomposition de la baryte par la pile est beaucoup plus difficile que celle de la potasse ou de la soude.

La décomposition électrolytique du chlorure de baryum donne aussi du baryum (M. Bunsen).