

CCI



PELOUZE
&
E. FREMY
—
CHIMIE



2

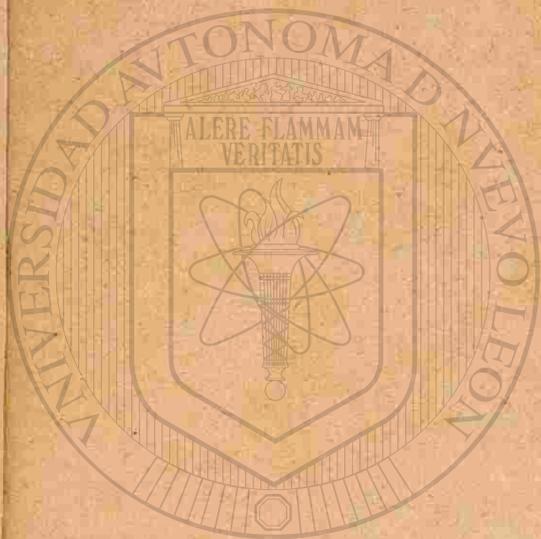
QD31

P45

1878

v. 2





DE CHIMIE

ABRÉGÉ

UANE

DE CHIMIE

II

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



A LA MÊME LIBRAIRIE

Le métal à canon, par M. FREMY, membre de l'Institut. 1 vol. in-8°.

Traité de chimie générale, analytique, industrielle et agricole, par MM. PELOUZE et FREMY, membres de l'Institut. 3^e édition, entièrement refondue, avec nombreuses figures dans le texte. 7 vol. gr. in-8°.

Notions générales de chimie, par MM. PELOUZE et FREMY, membres de l'Institut. 1 beau volume imprimé avec luxe, accompagné d'un atlas de 24 planches.

Sur la génération des ferments, par M. FREMY, membre de l'Institut. 1 vol. in-8°.

ABRÉGÉ
L. L.
DE CHIMIE

PAR MM.

J. PELOUZE & E. FREMY

MEMBRES DE L'INSTITUT

SEPTIÈME ÉDITION

ENTIÈREMENT REFOUNDUE ET AUGMENTÉE

PAR

M. E. FREMY

Membre de l'Institut
Professeur au Muséum d'histoire naturelle
Professeur à l'École polytechnique

II

MÉTAUX ET MÉTALLURGIE

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Avec 66 figures dans le texte

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

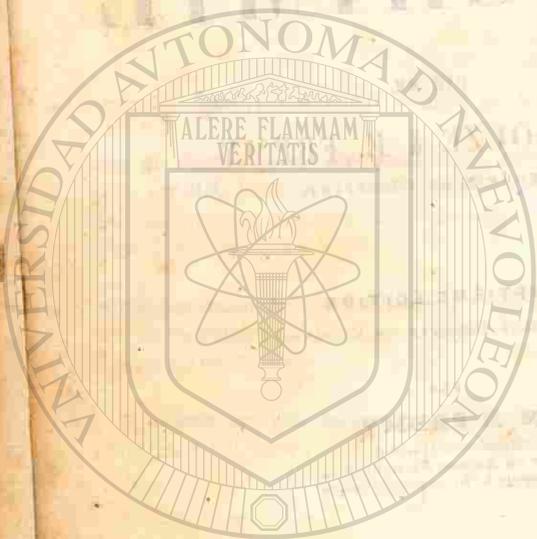
PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

BOULEVARD SAINT-GERMAIN, EN FACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

M DCCC LXXVIII



ABRÉGÉ DE CHIMIE

MÉTAUX

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX.

Les métaux sont des corps simples, qui se distinguent des métalloïdes par cette propriété, qu'en se combinant à l'oxygène, ils donnent toujours naissance à un ou à plusieurs composés basiques; en outre ils n'ont qu'une affinité très-faible pour l'hydrogène. Le plus souvent, ils possèdent un éclat particulier, appelé *éclat métallique*, et de plus ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

Ces caractères physiques ont moins d'importance que les caractères chimiques précédents, car ils dépendent en grande partie du mode de préparation du métal. A l'état pulvérulent, tels qu'on les obtient, notamment par précipitation chimique, les métaux ne possèdent nul éclat, ni aucune conductibilité; pour qu'ils jouissent de ces propriétés, il faut les fondre, ou les soumettre à une forte compression.

La distinction des corps en métalloïdes et en métaux, commode pour l'enseignement, ne présente pas toute la rigueur d'une classification naturelle. Si la plupart des corps simples peuvent être rangés sans hésitation dans l'une ou l'autre de ces catégories, il en est quelques-uns qui, par leurs propriétés chimiques, viennent servir en quelque sorte de transition entre ces deux classes et rendre insensible le passage de l'une à l'autre. Ainsi, à côté de l'arsenic, métalloïde bien caractérisé, vient se placer l'antimoine, qui s'en rapproche par la plupart de ses propriétés, puis à la suite on pourrait classer le bismuth et l'osmium, chez lesquels on trouve d'une façon plus marquée le caractère distinctif des métaux. De même, à côté du silicium, viendraient se ranger le titane, le zirconium et l'étain.

État naturel. — Quelques métaux se trouvent dans la nature *l'état natif*; ce sont l'or, le platine, le rhodium, le palladium, l'iridium, et quelquefois l'argent, le mercure et le cuivre. Le plus souvent, on les rencontre à l'état d'oxydes, comme le fer, l'étain, etc., ou à l'état de sels, comme le potassium, le sodium, le calcium, le baryum, etc., ou encore à l'état de sulfures, comme l'argent, le cuivre, le mercure, le plomb, le zinc, etc.

Les procédés d'extraction varient pour chaque cas particulier; cependant on peut dire, d'une manière générale, que si le métal existe à l'état d'oxyde, on l'extraira en réduisant l'oxyde par le charbon, et que s'il se trouve à l'état de sulfure, on le grillera pour éliminer le soufre et le faire passer à l'état d'oxyde que l'on traitera encore par le charbon.

Propriétés physiques. — Tous les métaux sont solides à la température ordinaire, à l'exception du mercure, qui est liquide.

Les métaux pris en masse sont tous opaques, mais la lumière peut les traverser s'ils sont réduits en feuilles d'une grande minceur. C'est ainsi qu'une feuille d'or battu paraît verte quand on la place entre l'œil et la lumière; or le vert est la couleur complémentaire de la lumière réfléchie par l'or.

La couleur ordinaire des métaux est le blanc plus ou moins gris; on peut modifier singulièrement ces apparences, en faisant réfléchir plusieurs fois un faisceau de rayons lumineux sur la surface d'un même métal, comme l'a montré Bénédic Prévost. On trouve ainsi que l'argent est jaune, l'or rouge et le cuivre écarlate; on s'explique ce phénomène, si l'on remarque que les rayons lumineux tombant sur un métal y sont en partie absorbés, en partie réfléchis; ce sont ces derniers qui nous donnent, en arrivant à l'œil, la sensation de la couleur des corps. Par des réflexions multiples d'un même faisceau, on élimine la lumière blanche mélangée à la lumière réfléchie, et celle-ci apparaît alors avec sa nuance particulière.

Les métaux sont en général inodores; cependant l'étain, le cuivre, le fer, le plomb, exhalent une odeur désagréable, surtout quand on les frotte avec la main.

Quelques métaux ont une saveur particulière et désagréable, le fer et l'étain, par exemple.

Les métaux sont plus lourds que l'eau, à l'exception toutefois du potassium, du sodium et de quelques autres métaux des deux premières sections: l'érouissage augmente ordinairement leur densité. Nous donnons, dans le tableau suivant, la densité des principaux métaux.

DENSITÉ DES PRINCIPAUX MÉTAUX.

Platine écr.....	23,00	Cuivre.....	8,79
— fondu.....	21,13	Cadmium.....	8,60
Osmium.....	21,3	Fer en barre.....	7,79
Or forgé.....	19,35	Fer fondu.....	7,21
— fondu.....	19,25	Étain fondu.....	7,24
Mercure.....	13,60	Manganèse.....	7,20
Palladium.....	11,80	Chrome.....	7,00
Plomb.....	11,35	Zinc fondu.....	6,86
Argent fondu.....	10,44	Aluminium.....	2,56
Bismuth fondu.....	9,8	Sodium.....	0,97
Nickel.....	8,8	Potassium.....	0,86
Cobalt.....	8,8	Lithium.....	0,59

La dureté des métaux est très-variable; quelques-uns, comme le plomb, l'étain, sont très-mous; d'autres, comme le fer, l'antimoine, sont fort durs; la présence de petites quantités de carbone, de silicium, d'arsenic, de phosphore, augmente la dureté des métaux.

La *ductilité* est la propriété dont jouissent les métaux de s'allonger en fils, lorsqu'on les étire en les passant à la filière.

La *malléabilité* est la propriété que possèdent les métaux de se réduire en feuilles minces par l'action du marteau ou du laminoir. Les métaux ou les alliages qui ont subi l'action du marteau, de la filière ou du laminoir, deviennent presque toujours durs et cassants; pour continuer à les réduire en fils ou en lames, il faut les recuire de temps en temps, c'est-à-dire les chauffer au rouge et les laisser refroidir lentement. Les métaux sont différemment ductiles et malléables; nous classerons ici les principaux métaux d'après leur ductilité et leur malléabilité.

ORDRE DE DUCTILITÉ.

Or.
Argent.
Platine.
Aluminium.
Fer.
Nickel.
Cuivre.
Zinc.
Étain.
Plomb.

ORDRE DE MALLÉABILITÉ.

Or.
Argent.
Aluminium.
Cuivre.
Étain.
Platine.
Plomb.
Zinc.
Fer.
Nickel.

La malléabilité et la ductilité sont en général augmentées par la chaleur.

La *ténacité* des métaux est la résistance qu'ils opposent à la rupture; cette propriété est très-variable pour les différents métaux.

On compare les métaux, sous le rapport de la ténacité, en évaluant les poids qui déterminent la rupture de fils de même diamètre.

sant son oxyde par l'hydrogène, s'enflamme dès qu'on le met au contact de l'air.

Le plus souvent, lorsqu'une certaine quantité d'oxyde s'est formée à la surface d'un métal, celui-ci est préservé du contact du gaz comburant et par suite l'oxydation s'arrête ou du moins se ralentit beaucoup. Toutefois il n'en est pas ainsi, lorsque l'oxyde formé est volatil, comme dans le cas de l'antimoine, ou lorsque le métal lui-même est volatil, comme le zinc par exemple.

Lorsque l'oxygène est humide, il n'agit à la température ordinaire que sur certains métaux qui ont la propriété de décomposer l'eau à froid, tels que le sodium, le baryum, le strontium, le calcium. Mais si à l'influence de l'oxygène humide s'ajoute celle d'un acide même très-faible, tous les métaux s'oxydent, à l'exception de ceux dits précieux, comme le platine, l'or et l'argent. C'est ainsi qu'agira l'air humide, à cause de l'acide carbonique qu'il renferme toujours; et la base résultant de l'oxydation du métal s'unira généralement à l'acide: par exemple, le cuivre, le plomb, le zinc, abandonnés à l'air, s'y recouvrent d'une couche d'hydrocarbonate.

Lorsque la couche qui s'est formée de la sorte à la surface du métal est imperméable, elle constitue une sorte de vernis qui protège les objets de toute altération ultérieure; c'est ce que nous observons pour le zinc, le cuivre et le plomb. Si la couche est au contraire poreuse, toute la masse du métal peut à la longue éprouver cette transformation: le fer, dans ces circonstances, se convertit en rouille. Sous l'influence de l'oxygène et de l'acide carbonique, il tend à se former du carbonate de protoxyde de fer, lequel est décomposé ensuite par l'eau et l'oxygène en acide carbonique qui se dégage et en hydrate de sesquioxyde de fer ou rouille.

Dans cette altération du fer, on remarque que la première tache de rouille met un temps fort long à se produire, mais qu'une fois l'oxydation commencée, elle se poursuit très-rapidement. La rouille et le fer non altéré forment en effet un couple voltaïque dans lequel la rouille joue le rôle de pôle positif, et le métal celui de pôle négatif; l'eau est alors décomposée, son oxygène se porte sur le fer avec lequel il se combine, et l'hydrogène se dégage en partie, tandis que l'autre portion, en s'unissant à l'azote, forme de l'ammoniaque, dont on peut constater la présence dans toutes les taches de rouille.

Pour s'opposer à cette oxydation rapide du fer, on a songé à le recouvrir d'une couche mince d'un métal moins altérable, comme l'étain ou le zinc. Dans le premier cas on a le fer-blanc, dans le second le fer galvanisé. Bien que le zinc soit plus facilement oxydable que l'étain, il est préférable à ce dernier métal pour l'application dont nous parlons; le zinc, en effet, est électro-positif

par rapport au fer; par suite même dans le cas où ce dernier métal viendrait à être mis à nu sur une portion de la surface, il constituerait le pôle positif du couple formé par les deux métaux et ne subirait aucune altération. Le zinc seul s'oxyderait, et ce phénomène serait même de courte durée, l'hydrocarbonate de zinc produit formant une couche imperméable.

Avec l'étain, les choses ne se passent pas ainsi, car l'étain est électro-négatif par rapport au fer; si donc il ne constitue pas une surface continue, il devient une cause d'altération rapide du métal dont il devait prolonger la durée.

Le cuivre, que l'on emploie pour le doublage des navires, éprouve, de la part de l'eau de mer des altérations rapides. Il se forme d'abord, sous l'influence des gaz dissous dans cette eau, de l'hydrocarbonate de cuivre, lequel en réagissant sur les chlorures de sodium et de magnésium qui existent en dissolution, donne du carbonate de soude, de l'hydrocarbonate de magnésie, et du sous-chlorure de cuivre. Pour préserver le cuivre de cette corrosion, H. Davy a proposé de le mettre en contact avec un autre métal qui puisse former avec lui une pile dont il serait le pôle positif; l'oxygène devant alors se porter sur cet autre métal qui seul subirait son action destructive. L'expérience a montré qu'il suffit d'une lame de fer ayant pour surface $\frac{1}{15}$ de celle de la feuille de cuivre, pour que celle-ci se trouve entièrement préservée. Malheureusement par suite du courant électrique qui résulte de cette association, il se forme à la surface du cuivre des dépôts de carbonates de chaux et de magnésie, sur lesquels se fixent des multitudes de coquilles, et qui ralentit considérablement la marche des navires; aujourd'hui on emploie pour ce doublage un bronze contenant 96 % de cuivre et 4 % d'étain, et qui paraît s'altérer fort peu sous l'influence de l'eau de mer.

Action du soufre et du chlore. — L'action du soufre sur les métaux est tout à fait comparable à celle de l'oxygène. Le soufre sec et à la température ordinaire n'agit sur aucun métal; à une température élevée il se combine avec presque tous: il faut excepter le zinc, l'aluminium, l'or et le platine.

En présence de l'eau, le soufre peut s'unir à certains métaux à la température ordinaire. Ainsi lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de limaille de fer et de fleur de soufre, arrosée d'un peu d'eau, bientôt il y a formation de sulfure de fer et dégagement de chaleur assez abondante pour vaporiser la plus grande partie de l'eau. Cette expérience, due à Léméri, qui avait cru pouvoir expliquer ainsi les éruptions des volcans, est encore connue sous le nom de *volcan de Léméri*.

Les métaux ont pour le chlore une affinité bien supérieure à

celle qu'ils possèdent pour l'oxygène et le soufre; tous sont attaqués par le chlore, à l'exception du platine et des métaux de la mine de platine (rhodium, iridium), et la plupart du temps la combinaison se produit à la température ordinaire, ce que l'on n'observe pas pour l'oxygène et le soufre.

Classification des métaux.

On n'est point parvenu jusqu'à présent à trouver pour les métaux une classification naturelle, analogue à celle que nous avons indiquée pour les métalloïdes. La classification actuellement adoptée est due à Thénard; c'est une classification artificielle fondée sur l'action de l'oxygène libre ou combiné sur les différents métaux, et qui présente l'avantage de grouper ces corps d'après leurs propriétés les plus importantes au point de vue de leurs applications journalières. C'est cette classification, un peu modifiée par une connaissance plus complète des propriétés de certains métaux peu connus du temps de Thénard, que nous allons exposer.

Les métaux sont classés en six sections d'après leur degré d'affinité pour l'oxygène.

Cette affinité est constatée :

- 1° Par l'action que l'oxygène exerce sur les métaux;
- 2° Par l'action de la chaleur sur les oxydes, et par la réduction plus ou moins facile de ces oxydes;
- 3° Par la décomposition que les métaux font éprouver à l'eau directement ou en présence des acides.

PREMIÈRE SECTION. — *Potassium, sodium, lithium, rubidium, caesium, thallium, baryum, strontium, calcium.*

Ces métaux absorbent l'oxygène à une température peu élevée; leurs oxydes résistent à la température la plus élevée et ne sont décomposés que très-difficilement par les corps avides d'oxygène. Ils décomposent l'eau à froid en dégageant de l'hydrogène.

DEUXIÈME SECTION. — *Magnésium, manganèse.*

Ces métaux s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur. Ils décomposent l'eau au-dessus de 50°.

Nous laisserons dans cette section, par suite de l'impossibilité où l'on est actuellement de les classer, les métaux suivants : *Aluminium, glucinium, cérium, lanthane, didyme, yttrium, erbium, terbium, thorium, zirconium.*

L'aluminium et le glucinium se rapprochent des métaux nobles par la propriété qu'ils possèdent de ne pas se combiner à l'oxygène même aux températures les plus élevées, et de ne décomposer l'eau qu'au rouge blanc, mais ils se rapprochent du magnésium par l'irréductibilité par la chaleur de leurs oxydes et même par

la grande résistance de ces oxydes à l'action des agents réducteurs.

TROISIÈME SECTION. — *Fer, nickel, cobalt, zinc, cadmium, chrome, vanadium, indium, uranium.*

Ces métaux n'absorbent l'oxygène qu'à une température assez élevée; leurs oxydes, indécomposables par la chaleur, sont facilement réduits par l'hydrogène, le charbon, l'oxyde de carbone. Ces métaux ne décomposent l'eau qu'au rouge ou à la température ordinaire en présence des acides.

QUATRIÈME SECTION. — *Étain, tungstène, molybdène, osmium, tantale, titane, antimoine, niobium, ilménium.*

Ces métaux se distinguent des précédents en ce qu'ils ne décomposent pas l'eau en présence des acides, bien qu'ils la décomposent au rouge vif. Mais comme ils ont une grande tendance à former des acides, ils décomposent l'eau en présence des bases énergiques, comme la potasse. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur.

CINQUIÈME SECTION. — *Bismuth, plomb, cuivre.*

Ces métaux ne décomposent la vapeur aqueuse que lentement et à une température très-élevée. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes ne sont pas réduits par la chaleur.

SIXIÈME SECTION. — *Mercur, ruthénium, rhodium, palladium, argent, platine, or, iridium.*

Cette section comprend les métaux appelés nobles, qui ne décomposent l'eau à aucune température pour s'emparer de son oxygène. Les quatre premiers s'oxydent dans l'air sec à des températures peu élevées; les quatre derniers ne s'oxydent à aucune température. Les oxydes de tous ces métaux se décomposent sous l'influence de la chaleur.

On peut remarquer que les métaux de la première section forment les bases les plus énergiques; ceux de la seconde donnent des bases moins énergiques, et quelques-uns, des acides. Dans la troisième on trouve, parmi les oxydes d'un même métal, des bases et des acides; la quatrième donne surtout des acides.

Les métaux sont quelquefois divisés :

1° *En métaux alcalins* : potassium, sodium, lithium, rubidium, caesium, thallium;

2° *En métaux alcalino-terreux* : calcium, baryum, strontium;

3° *En métaux terreux* : aluminium, magnésium, glucinium; zirconium, yttrium, erbium, terbium, thorium, niobium, cérium, lanthane, didyme;

4° *En métaux proprement dits* : manganèse, fer, chrome, zinc, cadmium, cobalt, nickel, étain, titane, antimoine, bismuth, plomb, cuivre, uranium, molybdène, vanadium, tungstène, tantale, mer-

cure, argent, or, platine, osmium, iridium, rhodium, palladium, ruthénium.

Alliages. — On donne le nom d'*alliages* aux produits qui résultent de la combinaison ou du mélange de plusieurs métaux.

Il n'est qu'un petit nombre de métaux qui soient employés industriellement à l'état de pureté, ce sont : le fer, le cuivre, le plomb, l'étain, le zinc, le platine, l'aluminium et le mercure. Tous les autres s'emploient exclusivement à l'état d'alliages ; on obtient ainsi des composés possédant des propriétés que ne présenterait pas un métal isolé : l'or et l'argent sont trop mous pour pouvoir être employés à l'état de pureté dans la bijouterie ; on leur donne de la dureté sans nuire à leur couleur et à leur inaltérabilité en les alliant à un dixième de cuivre. Pour obtenir les caractères d'imprimerie, on ne pourrait pas employer le plomb qui est trop mou, ni l'antimoine qui est trop cassant et qui s'écraserait sous l'action de la presse ; on obtient un métal convenable en fondant ensemble quatre parties de plomb et une partie d'antimoine.

Ainsi un alliage est pour l'industrie un métal nouveau d'une importance souvent plus grande que celle des métaux qui le constituent.

Les alliages ne sont pas seulement des mélanges de différents métaux, ce sont en réalité de véritables combinaisons, ordinairement dissoutes dans un excès de l'un des métaux qui les constituent.

On retrouve en effet dans les circonstances qui accompagnent l'union des métaux et dans les propriétés des produits qui en résultent tous les caractères d'une combinaison : dégagement de chaleur, composition définie des produits, forme cristalline déterminée, enfin ensemble de propriétés du composé différentes de celles des corps constituants.

Lorsqu'on écrase des fragments de sodium dans du mercure, il se produit un bruit strident analogue à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau, au moment où la combinaison se produit, à cause du dégagement considérable de chaleur qui l'accompagne.

Quand on plonge du platine en feuilles minces dans de l'étain en fusion, il se produit un grand dégagement de chaleur : il en est de même lorsqu'on mêle du cuivre et du zinc qu'on a d'abord fondus séparément.

Souvent on a pu analyser des combinaisons à proportions définies. Ainsi, quand on fait fondre de l'étain et du plomb mélangés en proportions quelconques et qu'on suit la marche d'un thermomètre plongé dans le bain métallique, on observe que la température s'abaisse peu à peu, et reste toujours stationnaire à 187°. Ce point fixe correspond à la solidification d'un alliage qui peut être

représenté par la formule $PbSn^3$; on connaît aussi les alliages $ZnSn^3$, $BiSn^3$, $PbBi^3$ (M. Rudberg). Des expériences analogues ont été faites sur les alliages ternaires de zinc, d'étain et de plomb ; on a obtenu un alliage défini $ZnSn^3$, $2PbSn^3$ qui se solidifie à 168°.

Il peut arriver que ces combinaisons (ou même les métaux isolés lorsque leurs points de fusion sont très-éloignés les uns des autres), se séparent pendant le refroidissement du bain métallique et se solidifient successivement en se superposant d'après l'ordre de leurs densités. Ce phénomène est connu sous le nom de *liquation* : on le met quelquefois à profit pour opérer la séparation des métaux, et notamment celle du plomb et de l'argent. Il est souvent très-difficile d'obtenir des alliages homogènes, à cause des phénomènes de liquation. Aussi l'analyse accuse-t-elle des différences souvent assez grandes entre les diverses parties d'un même alliage.

Les propriétés physiques des alliages participent en général de celles des métaux qui les composent.

La densité d'un alliage est rarement égale à la densité moyenne des éléments dont il est formé ; on ne peut guère citer que les alliages de cuivre et de bismuth, pour lesquels cette égalité existe. On observe une augmentation de volume quand on fait fondre : l'or avec le cuivre, le fer avec l'étain ; le platine avec le plomb, etc. Il se produit au contraire une diminution de volume quand on fait fondre : l'or avec l'argent, le plomb, le bismuth, le zinc ; l'argent avec le cuivre, le plomb, l'étain, le bismuth, le zinc, l'antimoine (Kraft et Gellert).

Le point de fusion d'un alliage est toujours inférieur à celui du métal le moins fusible, et très-souvent à celui du métal le plus fusible qui entre dans la composition de l'alliage.

Ainsi l'alliage de Darcet, formé de 8 parties de bismuth, 5 parties de plomb et 3 parties d'étain, fond à 94°,5, tandis que le plomb ne fond qu'à 335°, le bismuth à 264° et l'étain à 228°.

Les alliages sont en général plus durs que les métaux dont ils sont formés ; en revanche, la ténacité, la ductilité et la malléabilité sont ordinairement moindres.

Les alliages sont habituellement moins oxydables que les métaux qui les constituent ; cependant les alliages formés par des métaux dont les oxydes peuvent se combiner entre eux s'oxydent bien plus rapidement que les métaux isolés ; ainsi l'alliage de 3 parties de plomb et 1 partie d'étain s'enflamme au contact de l'air quand on le chauffe au rouge sombre et se transforme en potée d'étain (mélange d'oxyde de plomb et d'étain).

Les alliages se préparent le plus souvent par l'action directe des métaux les uns sur les autres.

COMPOSITION DES PRINCIPAUX ALLIAGES.

Monnaies d'or.....	Or.....	900
	Cuivre.....	100
Vaisselle et bijouterie d'or.....	Or.....	750 à 916
	Cuivre.....	250 à 84
Monnaies d'argent (pièces de 5 fr.).....	Argent.....	900
	Cuivre.....	100
Monnaies d'argent (pièces de 2 fr., 1 fr., 50 c. et 20 c.).....	Argent.....	835
	Cuivre.....	165
Vaisselle et médailles d'argent.....	Argent.....	950
	Cuivre.....	50
Bijoux d'argent.....	Argent.....	800
	Cuivre.....	200
Bronze d'aluminium.....	Cuivre.....	90 à 95
	Aluminium.....	10 à 5
Bronze des monnaies et des médailles.....	Cuivre.....	95
	Étain.....	4
Bronze des canons.....	Zinc.....	1
	Cuivre.....	90
Bronze des cloches.....	Étain.....	10
	Cuivre.....	78
Bronze des tamtams et des cymbales.....	Étain.....	22
	Cuivre.....	80
Laiton.....	Étain.....	20
	Cuivre.....	67
Maillechort.....	Zinc.....	33
	Cuivre.....	50
Caractères d'imprimerie.....	Zinc.....	25
	Nickel.....	25
Chrysocale.....	Plomb.....	80
	Antimoine.....	20
Métal anglais.....	Cuivre.....	90
	Zinc.....	10
Mesures pour les liquides.....	Étain.....	100
	Antimoine.....	8
Soudure des plombiers.....	Bismuth.....	1
	Cuivre.....	4
Alliage des potiers d'étain (vaisselle et robinets).....	Étain.....	82
	Plomb.....	18
	Étain.....	66
	Plomb.....	33
	Étain.....	92
	Plomb.....	8

GÉNÉRALITÉS SUR LES OXYDES MÉTALLIQUES

On donne ce nom aux composés binaires formés par la combinaison des métaux avec l'oxygène

État naturel. — On trouve dans la nature un grand nombre d'oxydes métalliques. Les plus importants sont : les oxydes de fer, de manganèse, d'étain, de cuivre.

Classification des oxydes. — Les oxydes peuvent être divisés en cinq classes, savoir :

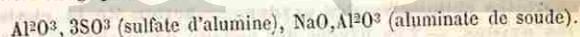
- 1° Les oxydes basiques;
- 2° Les oxydes acides (acides métalliques);
- 3° Les oxydes neutres ou indifférents;
- 4° Les oxydes salins;
- 5° Les oxydes singuliers.

Les *oxydes basiques* se combinent avec les acides. Ceux qui appartiennent aux métaux de la première section ont la propriété de neutraliser les acides, de verdier le sirop de violettes et de ramener au bleu la teinture de tournesol rougeie par les acides.

Le protoxyde de fer, les oxydes d'argent, de cuivre, la chaux, la baryte, la soude, la potasse, etc., sont des oxydes basiques.

Les *oxydes acides* possèdent les propriétés des acides, neutralisent les bases, forment avec elles des sels, et rougissent souvent la teinture de tournesol; tels sont l'acide stannique, l'acide chromique, etc.

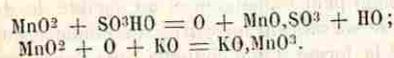
Les *oxydes indifférents* sont ceux qui se combinent tantôt avec les acides, tantôt avec les bases pour former des sels; ils jouent le rôle de base vis-à-vis des acides forts, et celui d'acide vis-à-vis des bases énergiques : l'alumine est dans ce cas; exemple :



Les *oxydes salins* sont ceux qui résultent de la combinaison de deux oxydes d'un même métal, l'un fonctionnant comme acide, l'autre comme base : ainsi, l'oxyde rouge de manganèse Mn^2O^3 peut être considéré comme une combinaison de Mn^2O^3 et de MnO ; dans ce cas, Mn^2O^3 joue le rôle d'acide. De même l'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4 peut être représenté par $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{FeO}$; le sesqui-oxyde de fer fonctionne alors comme acide. Le minium $\text{Pb}^2\text{O}^4 = \text{PbO}^2, 2\text{PbO}$ est une combinaison d'acide plombique PbO^2 et de protoxyde de plomb PbO .

Les *oxydes singuliers* ne se combinent jamais ni avec les acides, ni avec les bases; ordinairement ils se transforment en bases quand on leur enlève de l'oxygène, et en acides quand on leur en ajoute.

Ex. :



On peut remarquer que les différents oxydes formés par un métal avec l'oxygène ont une tendance d'autant plus grande à acqué-

rir les propriétés acides qu'ils renferment plus d'oxygène; ainsi, tandis que le protoxyde de fer FeO est basique, le sesqui-oxyde Fe^2O^3 est indifférent, et le trioxyde FeO^3 (acide ferrique) est un acide énergique.

Propriétés physiques des oxydes. — Les oxydes métalliques sont tous solides à la température ordinaire; ils sont en général dépourvus de l'éclat métallique, et conduisent assez mal la chaleur et l'électricité. Ils sont inodores, excepté l'acide osmique. Leur densité est supérieure à celle de l'eau.

La plupart des oxydes sont blancs; il y en a cependant un certain nombre de colorés. Un même oxyde peut présenter une coloration différente, suivant qu'il est anhydre ou hydraté; ainsi l'oxyde de cuivre hydraté est bleu, l'oxyde de cuivre anhydre est noir; ou encore suivant son mode de préparation: l'oxyde de mercure qui est jaune lorsqu'il est obtenu par voie humide, est rouge quand on le prépare par la calcination de l'azotate.

Certains oxydes fondent facilement, comme la litharge; d'autres, comme la chaux, la magnésie, sont complètement réfractaires. Il en est un petit nombre de volatils; ex. : l'oxyde d'antimoine et l'acide osmique.

Les oxydes des métaux alcalins sont très-solubles dans l'eau; ceux des métaux alcalino-terreux sont assez solubles; les oxydes de plomb et d'argent le sont très-peu; tous les autres sont insolubles.

Propriétés chimiques des oxydes. — Action de la chaleur sur les oxydes. — Les oxydes des métaux de la sixième section perdent leur oxygène et sont ramenés à l'état métallique par l'action de la chaleur.

Aucun des autres oxydes n'est réduit complètement par la chaleur, mais certains acides métalliques, comme les acides chromique, permanganique, plombique, quelques peroxydes, comme ceux de manganèse, de cuivre, perdent une partie de leur oxygène lorsqu'on les chauffe.

Action de la pile. — Tous les oxydes, à l'exception des oxydes terreux, peuvent être décomposés par la pile. Lorsqu'on met un oxyde en contact avec les deux pôles d'une pile énergique, on voit bientôt le métal réduit apparaître au pôle négatif.

Quand le métal peut s'amalgamer, on facilite la décomposition de l'oxyde en se servant du mercure: on donne à l'oxyde légèrement humecté la forme d'une coupelle, que l'on remplit de mercure. Cette coupelle est mise sur une plaque métallique, qui communique avec le pôle positif de la pile, tandis que le pôle négatif

plonge dans le mercure: on obtient, au bout d'un certain temps, un amalgame qui, par la distillation, donne le métal de l'oxyde.

Action de l'oxygène. — Lorsqu'on chauffe un métal au contact de l'air, on obtient en général un oxyde qui est le plus stable de tous ceux que peut former ce métal; il est évident que tout oxyde inférieur à ce terme, chauffé à l'air, devra absorber de l'oxygène et reproduire cet oxyde le plus stable. C'est ainsi que le protoxyde de fer FeO , porté à une température suffisante, se transforme en Fe^2O^3 , le protoxyde de manganèse MnO en Mn^2O^3 , le protoxyde d'étain SnO en SnO^2 .

Les hydrates de protoxyde de fer, de manganèse, d'étain, de cuivre, absorbent rapidement l'oxygène de l'air, et se changent en de nouveaux oxydes qui ont pour formules: Fe^2O^3 ; Mn^2O^3 ; SnO^2 ; CuO .

Action de l'hydrogène. — L'hydrogène réduit, sous l'influence de la chaleur, les oxydes des métaux des quatre dernières sections: il faut excepter cependant l'oxyde de chrome.

L'hydrogène ramène à l'état de protoxydes les peroxydes des métaux des deux premières sections, par exemple, les bioxydes de manganèse et de baryum.

Certains oxydes, surtout ceux de la dernière section, sont réduits par l'hydrogène à une température peu élevée (fig. 1).

Le sesqui-oxyde de fer, réduit de cette façon, donne du fer pulvérentiel tellement avide d'oxygène, que, projeté dans l'air, il s'enflamme: c'est le fer *pyrophorique* obtenu pour la première fois par Magnus.

Les oxydes réduits par l'hydrogène laissent toujours le métal pur: c'est ainsi que l'on prépare souvent les métaux dans les laboratoires.

Action du carbone. — Le carbone réduit, à une température plus ou moins élevée, les oxydes métalliques, excepté les oxydes terreux et les oxydes alcalino-terreux.

Le carbone, en agissant sur les oxydes, peut produire de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, suivant la quantité de carbone employée et l'affinité du métal pour l'oxygène. Si l'oxyde est facile à réduire, comme les oxydes de cuivre et d'argent, on obtient toujours de l'acide carbonique. Si la réduction ne s'opère qu'à une température très-élevée, et si le charbon est en excès, il se produit de l'oxyde de carbone. Lorsque la réduction a lieu à une température voisine du rouge, on obtient à la fois de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique. L'expérience peut se faire au moyen de l'appareil représenté fig. 2.

On se sert du charbon dans les exploitations métallurgiques pour extraire les métaux de leurs oxydes. Le charbon produit, en brûlant, la chaleur nécessaire à la réduction et enlève en même temps l'oxygène de l'oxyde qu'il transforme en oxyde de carbone ou en acide carbonique. Les métaux retirés de leurs oxydes par le char-

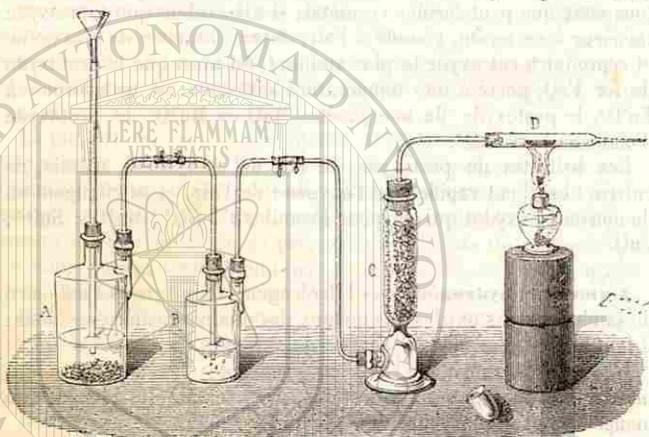


Fig. 1.

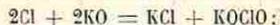
bon retiennent ordinairement une petite quantité de carbone. Le fer, par exemple, obtenu dans les hauts fourneaux, peut contenir depuis 2 jusqu'à 6 centièmes de carbone. Le manganèse et le chrome, réduits par le charbon dans un creuset brasqué, c'est-à-dire revêtu intérieurement d'une couche de charbon en poudre, retiennent aussi du carbone.

Action du chlore. — Le chlore sec décompose la plupart des oxydes et produit des chlorures métalliques en se substituant à l'oxygène des oxydes; on peut le démontrer facilement en faisant passer un courant de chlore sur de la chaux portée au rouge dans un tube de porcelaine :

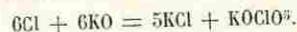


Il n'y a d'exception que pour quelques oxydes, comme les sesquioxides d'aluminium, de chrome, qui ne sont décomposés par le chlore que sous l'influence simultanée du charbon.

Si le chlore agit en présence de l'eau et si la base est énergique, il se produit un chlorure, et un acide oxygéné du chlore, qui est l'acide hypochloreux quand la solution alcaline est faible et froide :



qui est l'acide chlorique lorsque la liqueur est concentrée ou chaude :



Le chlore peut encore jouer le rôle d'oxydant vis-à-vis de quel-

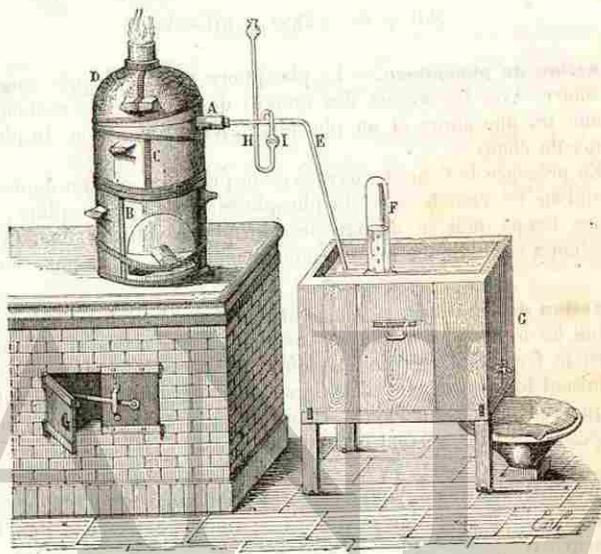
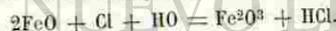


Fig. 2.

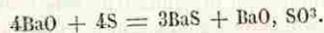
ques oxydes hydratés susceptibles de se suroxyder, comme les protoxydes de fer ou de manganèse :



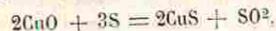
L'action du brome et de l'iode sur les oxydes est la même que celle du chlore.

Action du soufre. — Tous les oxydes métalliques sont décomposés à chaud par le soufre, excepté l'alumine et le sesquioxide de chrome, mais les produits varient avec la nature de l'oxyde.

Avec la potasse, la baryte et les oxydes analogues, il se produit un sulfure et un sulfate :

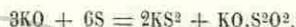


Si les sulfates sont, comme le sulfate de cuivre, décomposables à la température de la réaction, il se forme un sulfure et de l'acide sulfureux :



En présence de l'eau, le soufre réduit quelques oxydes des métaux de la dernière section, et donne de l'acide sulfurique et le métal.

Chauffés avec de l'eau et du soufre, les oxydes des métaux de la première section donnent un polysulfure et un hyposulfite :



Action du phosphore. — Le phosphore agit à peu près comme le soufre. Avec les oxydes des métaux de la première section, il donne un phosphure et un phosphate. Ex. préparation du phosphure de chaux.

En présence de l'eau, les oxydes de la première section donnent, lorsqu'on les chauffe avec du phosphore, un hypophosphite, en même temps qu'il se dégage du phosphure d'hydrogène. Cette réaction a été indiquée lorsque nous avons parlé de ce gaz.

Action des métaux. — On peut dire, en général, qu'un métal réduit les oxydes des métaux appartenant à une classe supérieure. Ainsi le fer réduit l'oxyde de plomb; le potassium et le sodium réduisent tous les oxydes métalliques, excepté, toutefois, l'alumine et quelques oxydes analogues. Quant aux produits de la réaction, ils peuvent varier suivant les circonstances.

Préparation des oxydes. — On connaît un grand nombre de procédés de préparation des oxydes; nous ne citerons que les principaux.

On obtient les oxydes métalliques :

1° Par l'action de l'oxygène ou de l'air atmosphérique sur les métaux chauffés au rouge : c'est ainsi que se préparent les oxydes de plomb, de zinc, de cuivre, etc.;

2° En attaquant les métaux par des corps oxydants, tels que l'acide azotique, l'azotate, le chlorate de potasse; l'étain, traité par l'acide azotique, se transforme en bioxyde d'étain SnO_2 ;

3° Par la calcination des azotates, des carbonates, quelquefois même des sulfates, des oxalates; la chaux est obtenue par la calcination du carbonate de chaux, la baryte, les oxydes de cuivre et de mercure par la calcination des azotates de baryte, de cuivre et de mercure.

4° Par la voie humide, en précipitant les sels métalliques solubles par la potasse, la soude ou l'ammoniaque : dans ce cas les oxydes sont presque toujours hydratés. En versant de la potasse dans une dissolution d'azotate d'argent, on produit un précipité d'oxyde d'argent. Ce procédé, applicable à la préparation de tous les oxydes insolubles ou peu solubles dans l'eau, est le seul que l'on

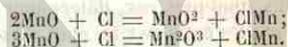
puisse employer pour ceux des métaux de la dernière section, ces oxydes étant décomposables par la chaleur.

5° En faisant bouillir dans l'eau un carbonate soluble avec un oxyde qui forme un sel insoluble avec l'acide carbonique; l'oxyde du carbonate soluble reste en dissolution : cette méthode n'est applicable qu'aux alcalis;

6° En traitant par l'eau oxygénée certains oxydes hydratés ou en dissolution, tels que les protoxydes de cuivre, de calcium, de baryum, de strontium, etc. On obtient les bioxydes CuO_2 , CaO_2 , BaO_2 , SrO_2 .

7° En soumettant à l'influence du chlore en présence de l'eau certains oxydes, comme les protoxydes de manganèse, de cobalt et de nickel : on enlève une partie du métal uni à l'oxygène, et l'on obtient un degré d'oxydation plus élevé.

Il peut se produire des oxydes plus ou moins oxygénés, suivant les proportions respectives d'oxyde et de chlore employées. Ainsi l'action du chlore sur le protoxyde de manganèse peut donner du sesquioxyde ou du peroxyde de manganèse :



(Berthier.)

Les carbonates des oxydes précédemment désignés peuvent être substitués aux oxydes et produire, comme eux, des peroxydes, sous l'influence prolongée du chlore. Dans cette réaction, l'acide carbonique éliminé par le chlore se dégage.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SULFURES MÉTALLIQUES.

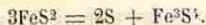
État naturel. — Un grand nombre de métaux se trouvent dans la nature à l'état de sulfures, par exemple : l'argent, le mercure, le plomb, le cuivre, etc.

Propriétés physiques. — Les sulfures sont solides, généralement colorés et cristallisent facilement; la plupart sont fusibles, quelques-uns volatils, comme le sulfure de mercure.

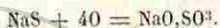
Tous les sulfures sont insolubles dans l'eau, sauf ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux.

Propriétés chimiques. — La chaleur agit sur les sulfures comme sur les oxydes correspondants; ainsi elle détermine la réduction du sulfure d'or.

Les polysulfures sont ramenés à un degré de sulfuration moindre :



Action de l'oxygène. — L'oxygène ou l'air sec agissant sur les sulfures à une température élevée se porte tout à la fois sur le métal et sur le soufre. Dans le cas des sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux, il se forme des sulfates :



Il peut en être de même avec le sulfure de plomb; mais lorsque les sulfates sont décomposables à la température de la réaction, on n'obtient que l'oxyde et de l'acide sulfureux :



Cette réaction, nous l'avons déjà dit, est souvent utilisée en métallurgie.

L'oxygène humide peut agir sur certains sulfures à la température ordinaire, et donne encore des sulfates. C'est ce qui arrive notamment pour certaines variétés de sulfure de fer. Comme cette oxydation de la pyrite est accompagnée d'une production de chaleur, elle a pu, dans quelques cas, déterminer l'inflammation de houillères dans lesquelles cette pyrite était disséminée.

Action des autres métalloïdes. — L'hydrogène réduit quelques sulfures à une température peu élevée, en produisant de l'acide sulfhydrique. On peut ainsi isoler le mercure et l'antimoine des sulfures de ces métaux.

Le chlore, en agissant sur les sulfures à une température peu élevée, forme des chlorures métalliques et du chlorure de soufre :



Action des métaux. — Les métaux peuvent décomposer certains sulfures. Les sulfures suivants sont rangés dans un ordre tel que le métal de l'un d'eux peut déplacer celui des sulfures suivants :



Action de l'eau. — La vapeur d'eau décompose un grand nombre de sulfures à une température peu élevée; il se produit un oxyde métallique correspondant et de l'hydrogène sulfuré.

Classification des sulfures. — En présence des nombreuses analogies que les sulfures présentent avec les oxydes métalliques, comme ces derniers, on a classé les sulfures en sulfures acides, basiques, indifférents, salins et singuliers.

Ce sont les sulfures alcalins et alcalino-terreux qui jouent en général le rôle de bases.

Les sulfures d'étain, d'or, de platine, etc., sont des sulfures acides. Complètement insolubles dans l'eau, ils se combinent aux sulfures alcalins, et constituent de véritables sels qui sont solubles.

Enfin, parmi les sulfures singuliers, nous citerons le bisulfure de fer FeS^2 , analogue du bioxyde de manganèse MnO^2 .

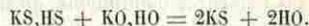
Préparation des sulfures métalliques. — On peut obtenir ces sulfures :

1° Par l'action du soufre sur les métaux chauffés au rouge; c'est ainsi que se préparent les sulfures de fer et de mercure :

2° Par la réduction des sulfates à l'aide du charbon ou de l'hydrogène. On peut obtenir ainsi les monosulfures de potassium, de sodium, de calcium, de baryum, etc.

3° Par l'action du sulfure de carbone et du charbon sur l'oxyde correspondant. Le sulfure d'aluminium, par exemple, s'obtient en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur un mélange d'alumine et de charbon porté au rouge blanc dans un tube de porcelaine.

4° Par l'action de l'acide sulfhydrique sur les oxydes. En faisant passer jusqu'à refus dans une dissolution de potasse un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient du sulfhydrate de sulfure de potassium, KS, HS ; en ajoutant à ce produit un volume de dissolution de potasse égal à celui précédemment employé, nous obtiendrons du monosulfure de potassium parfaitement pur :



5° Par l'action de l'acide sulfhydrique ou des sulfures alcalins sur les dissolutions salines. On peut préparer ainsi les sulfures insolubles, notamment les sulfures d'or et de platine.

6° Par l'action du soufre sur les oxydes solubles.

On prépare ainsi les polysulfures alcalins en faisant bouillir la dissolution de leurs oxydes avec de la fleur de soufre en excès.

Propriétés physiques. — Les chlorures sont généralement solides à la température ordinaire, cependant il en est de liquides, comme le bichlorure d'étain. Ils fondent à une température peu élevée et sont pour la plupart volatils. Ils se dissolvent facilement dans l'eau, sauf le chlorure de plomb qui est peu soluble, le chlorure d'argent et les sous-chlorures de cuivre et de mercure qui sont insolubles.

Propriétés chimiques. — La chaleur est sans action sur la plupart des chlorures; cependant elle décompose le chlorure de platine et ramène le chlorure de cuivre CuCl à l'état de Cu^2Cl .

La lumière paraît avoir de l'action sur certains chlorures; tout le monde sait qu'elle décompose le chlorure d'argent, lui fait perdre une partie de son chlore et le rend insoluble dans l'hyposulfite de soude: c'est sur cette propriété que repose la photographie.

L'électricité décompose tous les chlorures. Certains métaux, comme le strontium, le baryum, n'ont pu être obtenus que de cette façon.

L'oxygène décompose un certain nombre de chlorures, comme les chlorures de fer, de cuivre, qui sont changés en oxydes, mais d'autres, tels que les chlorures de potassium ou de sodium, résistent complètement à son action.

L'hydrogène réduit facilement les chlorures des métaux des quatre dernières sections; il se dégage de l'acide chlorhydrique et le métal est mis en liberté.

Le soufre est sans action sur les chlorures des métaux des deux premières sections, mais il agit sur presque tous les autres, en produisant un sulfure métallique et du chlorure de soufre.

En général, les métaux d'une section réduisent les chlorures des métaux appartenant aux sections suivantes. Ainsi l'étain chauffé avec du bichlorure de mercure donne du bichlorure d'étain et du mercure métallique. De même, le potassium ou le sodium décomposent les chlorures de magnésium et d'aluminium.

Quelques chlorures sont décomposés par l'eau à la température ordinaire, ce sont les chlorures d'antimoine, de bismuth, de titane, etc. D'autres, tels que les chlorures de magnésium, d'aluminium, de fer, se décomposent lorsqu'on évapore leur dissolution: il se dégage de l'acide chlorhydrique, en même temps qu'il se produit l'oxyde correspondant. Enfin, presque tous peuvent être décomposés par la vapeur d'eau à une température suffisamment élevée.

Classification des chlorures. — Les chlorures peuvent être classés comme les oxydes et les sulfures, en chlorures basiques, acides, salins, indifférents et singuliers.

Les chlorures des métaux alcalins peuvent être considérés comme des chlorures basiques, car ils sont susceptibles de se combiner avec les chlorures d'étain, d'or, de platine qui jouent le rôle d'acides, et constituent ainsi de véritables sels.

Les chlorures indifférents sont des chlorures qui, comme ceux de magnésium et de manganèse, se combinent indifféremment avec les chlorures basiques et avec les chlorures acides.

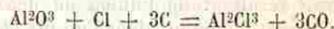
Enfin les chlorures singuliers ne se combinent pas avec les autres chlorures.

Préparation des chlorures. — On peut obtenir les chlorures:

1° Par l'action du chlore sur les métaux. On prépare ainsi les chlorures volatils, comme le chlorure d'antimoine, le bichlorure d'étain, et le sesquichlorure de fer.

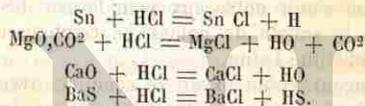
2° Par l'action de l'eau régale. L'eau régale, que l'on peut envisager comme une source de chlore, sert à préparer les chlorures d'or et de platine.

3° Par l'action simultanée du chlore et du charbon sur les oxydes. Le chlorure d'aluminium, par exemple, s'obtient en faisant passer un courant de chlore sur un mélange intime d'alumine et de charbon chauffé au rouge:

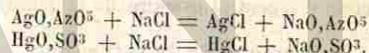


4° Par l'action de l'acide chlorhydrique sur les métaux, les oxydes, les sulfures ou les carbonates.

On peut préparer ainsi les chlorures des métaux des trois premières sections.



5° Par double décomposition entre un chlorure et un sel. On obtient ainsi les chlorures insolubles ou volatils.



GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS.

Avant Lavoisier, le nom de *sel* était appliqué indistinctement à un certain nombre de corps dont la composition et les propriétés ne présentaient entre elles aucune analogie. Il suffisait qu'une substance fût solide, cristallisable, transparente, soluble dans l'eau, pour qu'on lui donnât le nom de *sel*. Lavoisier fixa le premier la véritable nature des sels et en donna la définition suivante:

Un sel est un corps formé par la combinaison d'un acide avec une base, dans lequel les propriétés de l'acide et celles de la base se neutralisent mutuellement d'une manière plus ou moins complète.

A l'époque où Lavoisier proposait cette définition du sel, les hydracides n'étaient pas encore connus. On pensait qu'un sel résultait nécessairement de la combinaison d'une base avec un oxyde et devait contenir les éléments de l'acide et de la base.

Plus tard, on reconnut l'existence d'une nouvelle classe d'acides, les *hydracides*, qui, en s'unissant aux bases, forment de l'eau et des composés binaires.

Propriétés chimiques. — La chaleur est sans action sur la plupart des chlorures; cependant elle décompose le chlorure de platine et ramène le chlorure de cuivre CuCl à l'état de Cu^2Cl .

La lumière paraît avoir de l'action sur certains chlorures; tout le monde sait qu'elle décompose le chlorure d'argent, lui fait perdre une partie de son chlore et le rend insoluble dans l'hyposulfite de soude: c'est sur cette propriété que repose la photographie.

L'électricité décompose tous les chlorures. Certains métaux, comme le strontium, le baryum, n'ont pu être obtenus que de cette façon.

L'oxygène décompose un certain nombre de chlorures, comme les chlorures de fer, de cuivre, qui sont changés en oxydes, mais d'autres, tels que les chlorures de potassium ou de sodium, résistent complètement à son action.

L'hydrogène réduit facilement les chlorures des métaux des quatre dernières sections; il se dégage de l'acide chlorhydrique et le métal est mis en liberté.

Le soufre est sans action sur les chlorures des métaux des deux premières sections, mais il agit sur presque tous les autres, en produisant un sulfure métallique et du chlorure de soufre.

En général, les métaux d'une section réduisent les chlorures des métaux appartenant aux sections suivantes. Ainsi l'étain chauffé avec du bichlorure de mercure donne du bichlorure d'étain et du mercure métallique. De même, le potassium ou le sodium décomposent les chlorures de magnésium et d'aluminium.

Quelques chlorures sont décomposés par l'eau à la température ordinaire, ce sont les chlorures d'antimoine, de bismuth, de titane, etc. D'autres, tels que les chlorures de magnésium, d'aluminium, de fer, se décomposent lorsqu'on évapore leur dissolution: il se dégage de l'acide chlorhydrique, en même temps qu'il se produit l'oxyde correspondant. Enfin, presque tous peuvent être décomposés par la vapeur d'eau à une température suffisamment élevée.

Classification des chlorures. — Les chlorures peuvent être classés comme les oxydes et les sulfures, en chlorures basiques, acides, salins, indifférents et singuliers.

Les chlorures des métaux alcalins peuvent être considérés comme des chlorures basiques, car ils sont susceptibles de se combiner avec les chlorures d'étain, d'or, de platine qui jouent le rôle d'acides, et constituent ainsi de véritables sels.

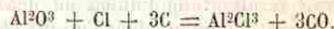
Les chlorures indifférents sont des chlorures qui, comme ceux de magnésium et de manganèse, se combinent indifféremment avec les chlorures basiques et avec les chlorures acides.

Enfin les chlorures singuliers ne se combinent pas avec les autres chlorures.

Préparation des chlorures. — On peut obtenir les chlorures: 1° Par l'action du chlore sur les métaux. On prépare ainsi les chlorures volatils, comme le chlorure d'antimoine, le bichlorure d'étain, et le sesquichlorure de fer.

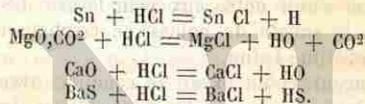
2° Par l'action de l'eau régale. L'eau régale, que l'on peut envisager comme une source de chlore, sert à préparer les chlorures d'or et de platine.

3° Par l'action simultanée du chlore et du charbon sur les oxydes. Le chlorure d'aluminium, par exemple, s'obtient en faisant passer un courant de chlore sur un mélange intime d'alumine et de charbon chauffé au rouge:

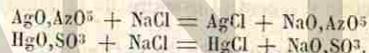


4° Par l'action de l'acide chlorhydrique sur les métaux, les oxydes, les sulfures ou les carbonates.

On peut préparer ainsi les chlorures des métaux des trois premières sections.



5° Par double décomposition entre un chlorure et un sel. On obtient ainsi les chlorures insolubles ou volatils.



GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS.

Avant Lavoisier, le nom de *sel* était appliqué indistinctement à un certain nombre de corps dont la composition et les propriétés ne présentaient entre elles aucune analogie. Il suffisait qu'une substance fût solide, cristallisable, transparente, soluble dans l'eau, pour qu'on lui donnât le nom de *sel*. Lavoisier fixa le premier la véritable nature des sels et en donna la définition suivante:

Un sel est un corps formé par la combinaison d'un acide avec une base, dans lequel les propriétés de l'acide et celles de la base se neutralisent mutuellement d'une manière plus ou moins complète.

A l'époque où Lavoisier proposait cette définition du sel, les hydracides n'étaient pas encore connus. On pensait qu'un sel résultait nécessairement de la combinaison d'une base avec un oxyde et devait contenir les éléments de l'acide et de la base.

Plus tard, on reconnut l'existence d'une nouvelle classe d'acides, les *hydracides*, qui, en s'unissant aux bases, forment de l'eau et des composés binaires.

Les chimistes se trouvèrent alors placés dans l'alternative, ou d'abandonner la définition donnée par Lavoisier, ou de rejeter de la classe des sels des corps qui, tout en présentant les propriétés générales des sels, s'en éloignent par la composition, le sel marin, par exemple.

Berzelius proposa de donner le nom de *sels haloïdes* aux composés binaires résultant de la réaction des hydracides sur les bases. Les chlorures, bromures, iodures, fluorures, cyanures, sulfures, ont été considérés par Berzelius comme des *sels haloïdes*.

On a même donné plus d'extension encore à la définition du sel, et l'on a proposé d'appliquer indistinctement le nom de sel à tous les composés résultant de l'union de deux composés binaires ayant un élément commun, dont l'un est électro-négatif, et l'autre électro-positif. Ainsi, la combinaison du perchlore d'or Au^2Cl^3 avec un autre chlorure devient un *chlorosel*. Les combinaisons des sulfures entre eux ont été nommées des *sulfosels*.

Les sels qui sont formés par les oxacides, et que l'on nomme *oxyels*, peuvent s'unir entre eux pour former des sels doubles : c'est ainsi que le sulfate de potasse se combine avec le sulfate d'alumine et constitue l'alun.

Il arrive souvent qu'un oxyde se combine avec un oxyel ou avec un sel haloïde : tels sont les sous-sulfates, les sous-azotates de mercure, de fer; les oxychlorures de calcium, de mercure, etc.

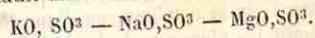
Quelquefois enfin un oxyel peut se combiner avec un sel haloïde (Ex. : azotate d'argent et cyanure de mercure).

Phénomène de la saturation.

Lorsqu'on fait agir peu à peu une base sur un acide, on reconnaît que les propriétés de l'acide et celles de la base s'affaiblissent graduellement. Il vient un moment où ces deux corps ont perdu leur saveur caractéristique, leur action sur la teinture de tournesol, etc.; on dit alors que l'acide est saturé par la base.

On a donné d'abord le nom de *sels neutres* aux composés salins dans lesquels les propriétés respectives de l'acide et de la base se trouvent *neutralisées*. On verra que cette expression de *sel neutre* a pris plus tard une autre signification.

Berzelius, en analysant des sulfates neutres de potasse, de soude et de magnésie, a trouvé que dans ces sels la quantité d'oxygène de l'acide est triple de la quantité d'oxygène de la base; c'est ce qui se trouve traduit dans les formules de ces sels :



On voit donc que, dans ces sels, le rapport de l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 3 : 1.

On reconnaît le moment où la neutralité est complète, à l'aide

des substances colorantes qui se modifient facilement sous l'influence des acides ou des bases.

Ainsi la teinture de tournesol, le sirop de violettes, la dissolution de la matière colorante du bois de campêche (hématine), le curcuma, etc., pourront être employés pour obtenir la neutralité d'une liqueur, en saisissant le moment où l'acide et la base auront cessé d'agir sur ces réactifs colorés.

La teinture de tournesol est le réactif coloré le plus fréquemment employé pour reconnaître la présence des acides et des bases.

Le tournesol bleu doit être regardé comme un véritable sel résultant de la combinaison d'une base, la chaux, avec un acide organique particulier (l'acide litmique), qui est rouge (M. Chevreul).

Un acide rougit le tournesol, parce qu'il isole l'acide rouge qui existe dans la teinture du tournesol.

Le sulfate de potasse ne réagit plus sur le tournesol, parce que l'acide sulfurique et la potasse ont une affinité mutuelle assez forte pour que l'acide sulfurique ne puisse se porter sur la base unie à l'acide rouge du tournesol et mettre ce dernier acide en liberté.

Mais si l'on fait agir sur le tournesol un sel formé par la combinaison de l'acide sulfurique avec une base plus faible, comme l'oxyde de cuivre, bien que l'acide soit saturé de cet oxyde, il y aura coloration en rouge de la teinture de tournesol. C'est que dans ce cas il y a eu double décomposition des sels en présence, il s'est formé du sulfate de chaux et du litmate de cuivre, qui est rouge.

Les indications données par les matières colorantes végétales ne suffisent donc pas pour faire connaître l'état de saturation de l'acide qui entre dans la constitution des différents sels.

Nous définirons donc la neutralité des sels par des considérations tirées de leur composition, et non de leur action sur la teinture de tournesol. Nous appellerons, par exemple, *sulfates neutres* les sulfates dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est triple de la quantité d'oxygène de la base.

Le tableau suivant donne le rapport de la quantité d'oxygène de l'acide à la quantité d'oxygène de la base dans les principaux sels neutres :

Genre du sel	Rapport	Formules.	Genre du sel	Rapport	Formules.
Sulfates	3 à 1.	MO, SO^3	Pyrophosphates	5 à 2.	$2MO, PhO^5$
Sulfites	2 à 1.	MO, SO^2	Phosphates ord.	5 à 3.	$3MO, PhO^5$
Azotates	5 à 1.	MO, AzO^5	Carbonates	2 à 1.	MO, CO^3
Chlorates	5 à 1.	MO, ClO^5	Silicates	2 à 1.	MO, SiO^2
Métaphosphates	5 à 1.	MO, PhO^5	Borates	3 à 1.	MO, BoO^3

Propriétés générales des sels.

Les sels sont presque tous solides. Leur couleur est variable, et

dépend en général de la nature de la base qu'ils contiennent. Les alcalis, les oxydes terreux et quelques oxydes métalliques forment des sels incolores lorsque les acides avec lesquels ils sont unis sont eux-mêmes incolores. La plupart des oxydes métalliques, comme ceux de cuivre, de fer, de cobalt, de nickel, de chrome, d'or, de platine, etc., donnent des sels colorés. Lorsque l'acide qui entre dans la composition d'un sel est coloré, comme les acides chromique, permanganique, etc., le sel présente une couleur qui rappelle en général celle de l'acide.

La saveur des sels est souvent caractéristique et dépend presque toujours de la base. Ainsi tous les sels de magnésie sont amers, ceux d'alumine sucrés et astringents, ceux de plomb sucrés et styptiques.

Action de la chaleur.

La chaleur produit sur les sels des effets qui varient avec la nature de l'acide et celle de la base. Lorsqu'un sel contient beaucoup d'eau de cristallisation, il entre facilement en fusion, sans perdre cette eau, et présente ainsi le phénomène de la *fusion aqueuse*. En continuant l'action de la chaleur, l'eau de cristallisation se volatilise, le sel revient à l'état solide et peut entrer une seconde fois en fusion; il éprouve alors la *fusion ignée*.

Certains sels, soumis à l'action de la chaleur, font entendre un bruit particulier, qui a reçu le nom de *décrépitation*: lorsqu'on jette le sel marin sur des charbons ardents, il est lancé de tous côtés en produisant une série de petites détonations.

On a attribué pendant longtemps la décrépitation à l'expansion subite de l'eau contenue entre les cristaux; mais il est démontré aujourd'hui que la volatilisation de l'eau n'est pas la seule cause de ce phénomène, puisque certains sels décrépitent encore par la chaleur lorsqu'on les a desséchés pendant longtemps dans le vide, et qu'on a volatilisé ainsi la petite quantité d'eau interposée entre leurs molécules. La décrépitation doit être attribuée alors à une répartition inégale de la chaleur entre les molécules du sel, qui détermine la rupture des cristaux.

La chaleur décompose en général les sels qui contiennent un acide volatil uni à une base fixe, ou une base volatile combinée à un acide fixe. Ainsi, le carbonate de chaux chauffé dégage de l'acide carbonique et laisse de la chaux vive.

Tous les azotates sont de même décomposés à une température peu élevée en laissant l'oxyde en liberté; les sulfates le sont ordinairement au rouge, sauf ceux qui contiennent des bases énergiques. — D'autre part le phosphate d'ammoniaque, sous l'influence de la chaleur, dégage de l'ammoniaque et donne de l'acide phosphorique vitreux.

Action de l'électricité sur les sels.

Tous les sels sont décomposés par la pile, lorsqu'ils sont humectés ou dissous. L'acide et l'oxygène de la base se portent au pôle positif, tandis que le métal se porte au pôle négatif. On peut constater cette décomposition en plongeant les deux rhéophores d'une pile terminée par des lames de platine dans une dissolution de sulfate de cuivre (fig. 3). Au pôle positif se rend l'acide

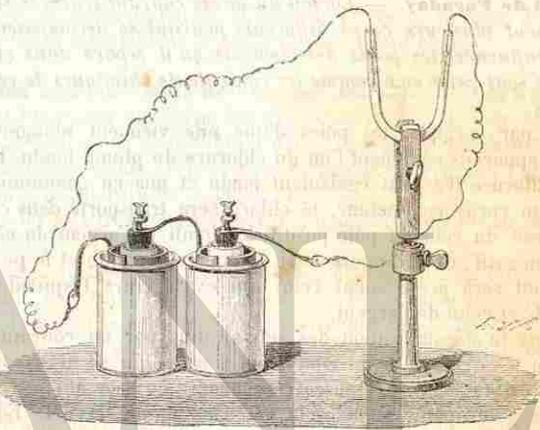


Fig. 3.

sulfurique et de l'oxygène, et du cuivre se dépose au pôle négatif. La galvanoplastie n'est qu'une application de cette action de l'électricité.

Lorsque, dans l'expérience précédente, on remplace le sulfate de cuivre par un sulfate des métaux alcalins ou alcalino-terreux, du sulfate de potasse par exemple, les choses paraissent au premier abord se passer différemment. En même temps que de l'oxygène se dégage au pôle positif, on voit de l'hydrogène apparaître au pôle négatif; en outre de la potasse s'accumule autour de la lame négative, pendant que l'acide se rend autour de la lame positive. Il est facile de mettre en évidence ce mode de décomposition, en mélangeant un peu de sirop de violettes au sulfate de potasse: la solution devient rouge dans la branche positive, et verte dans la branche négative.

Ce qui se passe dans cette circonstance peut être identifié à la décomposition du sulfate de cuivre dont nous venons de parler, si nous remarquons que le potassium, en se rendant au pôle négatif, a dû décomposer l'eau, en formant de la potasse et mettant de

l'hydrogène en liberté. La potasse résulte donc ici d'une action secondaire. Aussi vient-on à remplacer l'électrode négative en platine par un tube recourbé en U et contenant du mercure : le potassium, à mesure qu'il sera mis en liberté sous l'action de l'électricité, se combinera au mercure, qui pourra en fixer une assez grande quantité avant que l'amalgame formé puisse décomposer l'eau.

Loi de Faraday. — *Lorsqu'un même courant traverse successivement plusieurs corps différents pouvant se décomposer sous son influence, les poids des éléments qu'il sépare dans chacun d'eux sont entre eux comme les équivalents chimiques de ces éléments.*

Si, par exemple, les pôles d'une pile viennent plonger dans deux appareils contenant l'un du chlorure de plomb fondu, l'autre du chlorure d'argent également fondu et mis en communication par un corps conducteur, le chlore sera transporté dans chaque appareil du côté du pôle positif, le plomb et l'argent du côté du pôle négatif; et le rapport entre le poids du plomb et le poids de l'argent sera précisément celui qui existe entre l'équivalent du plomb et celui de l'argent.

Dans la décomposition des sels alcalins par un courant électrique, c'est toujours un équivalent d'acide qui se transporte au pôle positif, et la quantité correspondante de base qui se rend au pôle négatif, quelle que soit la composition du sel (M. Edmond Becquerel).

Action des métaux sur les dissolutions salines. — Lorsqu'on plonge dans une dissolution saline contenant un métal des quatre dernières sections, un métal appartenant à l'une de ces sections et ayant plus d'affinité pour l'oxygène que celui de la dissolution, ce métal se substitue en général à celui du sel et le précipite.

Ordinairement le métal précipité s'attache au métal précipitant, avec lequel il forme un élément de pile qui détermine la décomposition complète du sel. Le métal, en se déposant lentement, affecte quelquefois de belles formes cristallines.

La cristallisation la plus remarquable est celle qui porte le nom d'*arbre de Saturne*, et que l'on obtient en plongeant dans une dissolution d'acétate de plomb un morceau de zinc en contact avec des fils de cuivre.

On prépare cette cristallisation en versant dans un flacon à large col de l'eau contenant la trentième partie de son poids d'acétate de plomb, rendue préalablement acide par l'acide acétique. On introduit dans le flacon un morceau de zinc attaché à un bou-

chon avec des fils de laiton ou de cuivre. Bientôt le zinc et surtout les fils de laiton se recouvrent de lames de plomb brillantes et très-longues.

On donne le nom d'*arbre de Diane* à la cristallisation que l'on obtient en précipitant l'azotate d'argent par le mercure. Le corps qui cristallise est un amalgame d'argent.

Cette action des métaux sur les dissolutions salines a été signalée pour la première fois par Richter : il remarqua que, dans ces réactions, le poids de l'acide et celui de l'oxygène contenu dans la base restent invariables; le poids du métal seul change.

Action hygrométrique de l'air sur les sels. — Les sels qui attirent l'humidité lorsqu'on les expose au contact de l'air, et deviennent liquides en se dissolvant dans l'eau qu'ils absorbent, sont appelés *déliquescents*. Tels sont le carbonate de potasse, l'azotate de chaux, le chlorure de calcium, etc.

Tous les sels très-solubles sont déliquescents dans un air saturé d'humidité.

Il existe, au contraire, des sels qui cèdent à l'air, en totalité ou en partie, leur eau de cristallisation : on les nomme *sels efflorescents*. Tels sont le carbonate et le phosphate de soude.

L'efflorescence des sels peut être rangée parmi les phénomènes de dissociation dont nous avons déjà parlé. Un sel s'effleurit lorsque la tension de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère est inférieure à la force élastique de la vapeur d'eau que ce sel peut émettre à la température ambiante. Un sel effleurit fixe au contraire de la vapeur d'eau de l'atmosphère, lorsque cette vapeur possède une force élastique supérieure à celle que peut produire le sel dans les mêmes circonstances.

Action de l'eau sur les sels. — La solubilité des sels dans l'eau est très-variable.

Certains sels, tels que le sulfate de baryte, le phosphate de chaux, etc., sont insolubles; d'autres sels exigent souvent moins de leur poids d'eau pour se dissoudre.

Les variations de température modifient le pouvoir dissolvant de l'eau.

Les quantités de sel que l'eau peut dissoudre augmentent en général avec la température. Il existe cependant quelques exceptions : ainsi, le sel marin est à peu près également soluble dans l'eau à toute température; le sulfate de chaux est moins soluble à chaud qu'à froid; le sulfate de soude a une solubilité qui va en augmentant jusqu'à la température de 33°, et qui diminue ensuite.

Pour connaître la solubilité d'un sel dans l'eau à une température donnée, le moyen le plus simple consiste à mettre l'eau maintenue

à cette température en contact avec un excès de sel, et à l'agiter de temps en temps. On prend ensuite un poids déterminé P de cette dissolution, et, en l'évaporant à siccité, on détermine le poids P' du sel, et par différence le poids $P - P'$ de l'eau qui avait été nécessaire pour le dissoudre; $\frac{P}{P - P'}$ donne alors le rapport du poids du sel au poids de l'eau.

Lorsqu'on a déterminé ainsi les quantités d'un sel qu'a dissoutes, à diverses températures, un même poids d'eau, on peut représenter la relation qui existe entre les températures et les poids de sel dissous, à l'aide d'une courbe, dite *courbe de solubilité*, et que l'on construit ainsi : sur une droite horizontale, on porte des longueurs égales entre elles (fig. 4) qui représenteront des degrés du thermomètre. Par les points qui correspondent aux températures pour lesquelles des déterminations ont été faites, on élève des perpendiculaires de longueurs respectivement proportionnelles aux quantités de sel dissous, puis on joint par un trait continu les points ainsi obtenus.

Un certain nombre de sels ont une solubilité qui augmente proportionnellement à la température, et dont la courbe de solubilité est par suite une ligne droite. Tels sont le chlorure de potassium, le chlorure de sodium, le sulfate de potasse, etc. D'autres ont une solubilité qui croît beaucoup plus rapidement que la température, et dont la courbe de solubilité tourne sa convexité vers l'axe des températures. C'est le cas de l'azotate de potasse, du sulfate de cuivre, etc.

La courbe de solubilité du sulfate de soude présente une forme singulière; elle s'élève rapidement jusqu'à 33° environ, puis à partir de ce point elle s'abaisse vers la ligne sur laquelle on compte les températures, en lui tournant toujours sa convexité. Il y a donc une brusque discontinuité dans la valeur du coefficient de solubilité qui annonce un changement profond dans la constitution du sel à cette température. On trouve en effet que le sulfate de soude qui se dépose de sa dissolution à une température inférieure à 33°, contient toujours 10 équivalents d'eau, tandis qu'au-dessus de 33°, il se dépose à l'état anhydre. Le sel change donc de composition à cette température; il n'est pas étonnant qu'il change de solubilité.

Lorsque l'on veut déterminer la solubilité d'un sel à différentes températures, au lieu d'opérer comme nous venons de l'indiquer, on peut encore saturer l'eau du sel à l'ébullition, puis laisser refroidir la solution jusqu'à la température voulue. D'ordinaire, l'excès de sel dissous se dépose par le refroidissement et il ne reste dans le liquide que la quantité de matière qui s'y serait dissoute à cette température.

Cependant, il arrive parfois, lorsque le liquide n'est pas en contact avec un excès de sel, que le refroidissement de la liqueur n'amène pas la cristallisation de la substance. L'eau contient alors plus de sel qu'elle n'en dissout normalement; on dit qu'elle est *sursaturée*. Dans ce cas, une agitation vive, le contact d'un cristal de même nature, déterminent la précipitation immédiate de l'excès de sel dissous. Ce phénomène est dû à une certaine résistance opposée par le liquide à l'orientation que doivent prendre les molécules pour cristalliser.

Une eau saturée d'un sel peut dissoudre un autre sel.

L'eau saturée d'azotate de potasse peut dissoudre encore une quantité considérable de sel marin, et même une certaine quantité d'un troisième ou d'un quatrième sel, pourvu que l'action mutuelle de ces divers sels ne produise pas d'autres composés moins solubles qui se précipiteraient.

Une dissolution saturée d'un sel en laisse quelquefois déposer une certaine quantité lorsqu'elle dissout un autre sel. C'est ainsi qu'une eau chargée de nitre laisse précipiter une partie de ce sel, lorsqu'on l'agite avec du chlorure de potassium.

Ce phénomène s'observe lorsque les deux composés renferment le même métal; mais lorsqu'ils diffèrent et par l'acide et par la base, la solubilité dans l'eau du premier sel peut être augmentée par la présence du second. En ajoutant du sel marin à une eau saturée de nitre, on obtient une liqueur qui est capable de dissoudre de nouvelles quantités d'azotate de potasse. On explique ce fait en admettant que le chlorure de sodium a partiellement décomposé l'azotate de potasse, en formant du chlorure de potassium et de l'azotate de soude, composés plus solubles que les sels primitifs.

Plusieurs opérations industrielles et quelques méthodes d'analyse sont fondées sur la propriété que possède l'eau chargée d'un sel de dissoudre plusieurs autres sels.

Les sels anhydres qui peuvent former des hydrates solides avec l'eau, développent en général de la chaleur lorsqu'on les met en contact avec ce liquide. Tel est le chlorure de calcium anhydre.

Les sels qui ne se combinent pas avec l'eau, ou ceux qui contiennent toute l'eau de cristallisation qu'ils peuvent prendre, produisent, au contraire, du froid en passant de l'état solide à l'état liquide au contact de l'eau. Tels sont le chlorure de potassium, l'azotate d'ammoniaque, le sulfate de magnésie, le chlorure de calcium hydraté, etc.

Une absorption de chaleur a lieu aussi dans le premier cas; néanmoins la chaleur développée par la combinaison est assez intense pour que l'on constate le plus souvent une élévation de température.

Le froid produit par l'action de l'eau sur les sels est d'autant plus grand que la dissolution est plus rapide; aussi remplace-t-on

souvent l'eau par les acides étendus, qui dissolvent plus promptement les sels hydratés.

On obtient un froid plus intense en mélangeant les sels hydratés avec de la glace pulvérisée ou mieux avec de la neige. Ce fait s'explique aisément, car la glace ou la neige absorbent en fondant une quantité considérable de chaleur.

Tous ces mélanges sont appelés *mélanges réfrigérants*; voici la composition de ceux qu'on emploie le plus souvent :

Matières mélangées.	Quantités.	Abaissement de température.
Sel marin.....	1	de 0° à - 17°.
Neige.....	1	
Chlorure de calcium cristallisé.....	3	de 0° à - 45°.
Neige.....	1	
Azotate d'ammoniaque.....	1	de + 10° à - 15°.
Eau.....	1	
Acide chlorhydrique ordinaire.....	5	de + 10° à - 16°.
Sulfate de soude cristallisé.....	8	

L'affinité des sels pour l'eau peut être mesurée en évaluant les

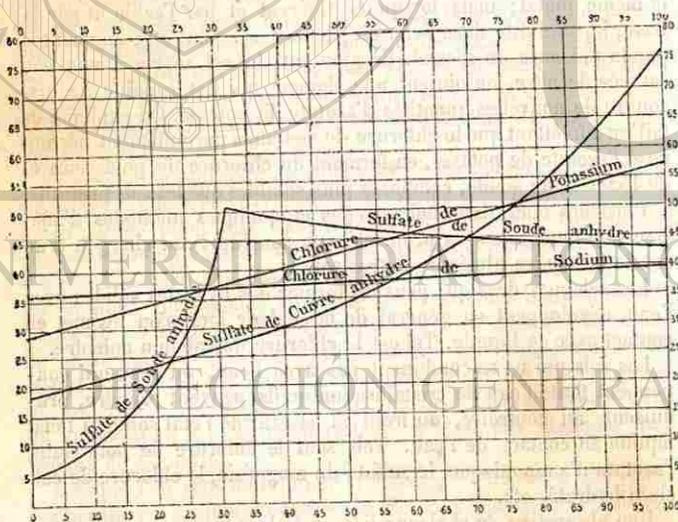


Fig. 4.

quantités de différents sels qui se dissolvent dans un même poids d'eau.

On se fait une idée plus juste des affinités respectives des sels et de l'eau, en comparant les retards qu'apportent les différents sels dans la température d'ébullition de l'eau (Gay-Lussac).

C'est ce qu'indique le tableau suivant :

NOMS DES SELS.	QUANTITÉS DE SELS pour 100 parties d'eau au point de saturation.	RETARD du point d'ébullition.
Chlorate de potasse.....	61,5	4° 2
Chlorure de baryum.....	60,1	4° 4
Carbonate de soude.....	48,5	4° 6
Chlorure de potassium.....	59,4	8° 3
Chlorure de sodium.....	41,2	8° 4
Chlorhydrate d'ammoniaque.....	88,9	14° 2
Azotate de potasse.....	335,1	15° 9
Chlorure de strontium.....	117,5	17° 8
Azotate de soude.....	224,8	21° 0
Carbonate de potasse.....	205,0	35° 0
Azotate de chaux.....	362,2	51° 0
Chlorure de calcium.....	325,0	79° 5

(M. Legrand.)

L'eau peut exister dans un sel à différents états; on distingue l'eau de cristallisation, l'eau de constitution, et l'eau d'interposition.

La température à laquelle un sel se dépose d'une dissolution influe quelquefois sur la quantité d'eau de cristallisation qu'il peut retenir. Ainsi le borax, qui cristallise à froid avec 10 équivalents d'eau, n'en contient plus que 5 équivalents lorsque ses cristaux se sont déposés à une température supérieure à 75°.

Le sulfate de soude, comme nous vous l'avons déjà vu, cristallise sans eau à une température supérieure à 33°; au-dessous de ce terme, il contient 10 équivalents d'eau de cristallisation.

Le sel marin cristallise à de basses températures avec plusieurs équivalents d'eau, tandis que ses cristaux sont toujours anhydres lorsqu'ils se déposent au-dessus de 0°.

Quel que soit le procédé que l'on emploie pour faire cristalliser les dissolutions salines, les cristaux qui se forment retiennent une certaine quantité d'eau.

Lorsque l'eau est combinée avec le sel en proportions définies, on l'appelle eau de cristallisation ou de combinaison. Si la quantité d'eau retenue par les cristaux est faible, et ne se trouve pas

en rapport simple avec le poids du sel, on lui donne le nom d'eau d'interposition.

Il suffit de l'exposition à l'air, d'un séjour de quelques instants dans le vide ou seulement de la pression entre des doubles de papier non collé, pour enlever l'eau d'interposition, qui d'ailleurs ne fait pas partie intégrante du sel, et n'y existe qu'en proportion variable et toujours très-faible.

L'eau de constitution ou de combinaison joue un rôle important dans la composition du sel; elle y remplace un certain nombre d'équivalents de base ou d'acide. C'est ce que nous avons déjà indiqué à propos des phosphates. Le phosphate de soude du commerce renferme 25 équivalents d'eau, 24 de ces équivalents sont de l'eau de cristallisation, et le 25^e est de l'eau de constitution. En effet, chauffe-t-on ce sel à 200°, on lui fait perdre 24 équivalents d'eau, sans altérer pour cela ses propriétés, car si on le dissout et si on le fait cristalliser, il reproduit le composé primitif. Au contraire, le chauffe-t-on au rouge, il perd son dernier équivalent d'eau, et alors, repris par l'eau, il donne un pyrophosphate qui n'a plus du tout les mêmes propriétés ni la même composition. Ce dernier équivalent d'eau n'est donc pas comparable aux autres, et ce phosphate de soude doit être formulé : $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PhO}^3 + 24\text{HO}$.

On peut reconnaître la présence de l'eau dans un sel en introduisant quelques centigrammes de ce sel dans un petit tube de verre bien sec, fermé à l'une de ses extrémités, que l'on chauffe à la lampe à alcool. L'eau dégagée se condense dans la partie froide du tube. On peut déceler ainsi les plus faibles traces d'eau. Lorsque le tube reste transparent, on est assuré que le sel examiné ne contient pas d'eau.

Pour terminer ce qui concerne l'action générale de l'eau sur les sels, nous ferons remarquer que dans certains cas l'eau peut faire éprouver aux sels une véritable décomposition, et les transformer en un mélange d'un sel acide et d'un sel basique, et quelquefois même les décomposer complètement en acide et en base libres.

Lorsqu'on traite par l'eau l'azotate neutre de bismuth, ce sel se transforme en sous-azotate de bismuth qui se précipite, et en un sel acide qui reste en dissolution.

En dissolvant dans une grande quantité d'eau le stéarate neutre de potasse, ce sel se change en histéarate de potasse qui se précipite et en un stéarate basique de potasse qui reste en dissolution.

Ces décompositions s'observent principalement lorsque, l'acide du sel étant soluble, la base est insoluble et peu énergique : dans ce cas, c'est un sel basique qui se précipite; mais lorsque, l'acide étant insoluble et peu énergique, la base du sel est soluble, c'est alors un sel acide qui se dépose (M. Chevreul).

Certains sels en dissolution dans l'eau éprouvent, quand on les

chauffe, des modifications particulières. Ainsi, l'azotate de sesquioxide de fer, en se dissolvant dans l'eau froide, la colore à peine en jaune; cette dissolution chauffée acquiert une couleur orange très-foncée qu'elle conserve même après le refroidissement.

L'alun de chrome éprouve une modification analogue; en se dissolvant dans l'eau froide, il donne une liqueur d'un bleu violet qui devient verte quand on la chauffe à 80°.

ACTION DES ACIDES ET DES BASES SUR LES SELS. — ACTION MUTUELLE DES SELS. — LOIS DE BERTHOLLET.

Les divers phénomènes résultant de ces actions peuvent être le plus souvent prévus, en se fondant sur deux lois très-générales établies par Berthollet :

1° Quand on opère par voie sèche, c'est-à-dire sous l'influence de la chaleur et hors de la présence de l'eau, et qu'on suppose un double échange effectué entre les éléments des corps mis en présence;

Si ce double échange donne lieu à un corps plus volatil ou seulement plus fusible que les corps mis en présence, la réaction supposée s'effectue réellement et le corps le plus volatil se sépare.

2° Quand on opère par voie humide, c'est-à-dire à une température peu élevée et en présence d'une grande quantité d'eau ou d'un autre dissolvant, et qu'on suppose de même un double échange effectué entre les éléments des corps mis en présence;

Si ce double échange donne lieu à un corps insoluble ou moins soluble que les corps mis en présence, la réaction supposée s'effectue réellement et le corps le moins soluble se sépare.

Nous allons maintenant appliquer ces deux lois aux différentes actions indiquées ci-dessus.

Action des acides sur les sels. — Les acides produisent des phénomènes très-variés quand on les met en présence des sels. Lorsque l'acide est identique à celui du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : acide silicique et silicate de potasse;

2° Qu'il se produise une dissolution du sel sans qu'on puisse déterminer s'il y a combinaison définie. Exemple : acide azotique et azotate de potasse;

3° Qu'il y ait production d'un sursel. Exemple : acide sulfurique et sulfate de potasse;

4° Qu'il y ait production d'un sel neutre, lorsque le sel employé est basique. Exemple : acide acétique et sous-acétate de plomb.

Lorsque l'acide est différent de celui du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : acide azotique et sulfate de baryte;

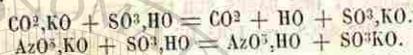
2° Que l'acide s'unisse au sel. Exemple : acide sulfurique anhydre et chlorhydrate d'ammoniaque;

3° Que le sel soit décomposé et l'acide du sel expulsé. Exemple : acide sulfurique et azotate de potasse.

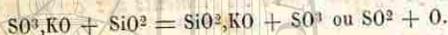
Nous distinguerons alors les cas suivants :

1° Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsant est plus fixe que celui qui entre dans la composition de ce sel.

Exemple :

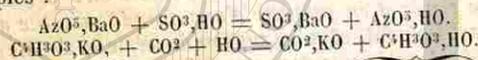


L'acide silicique SiO^2 paraît être un acide très-faible; mais, comme il est entièrement fixe, il peut, sous l'influence de la chaleur, déplacer l'acide sulfurique de ses combinaisons salines. Dans le cas, la décomposition est déterminée par la volatilité relative de l'un des acides :



2° Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsant forme avec la base un composé insoluble ou moins soluble que l'acide expulsé.

Exemples :



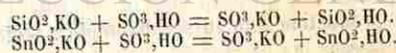
Acétate de potasse.

Acide acétique.

Cette dernière réaction ne se produit que dans l'alcool; elle prouve qu'un acide, même très-faible, peut déplacer un acide énergétique, s'il forme avec la base du sel un composé insoluble. Ainsi, le carbonate de potasse est insoluble dans l'alcool; l'acide carbonique, qui, en présence de l'eau, est toujours déplacé par l'acide acétique, déplacera au contraire ce dernier acide en présence de l'alcool, à cause de l'insolubilité du carbonate de potasse dans ce liquide (Pelouze).

3° Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsé est insoluble ou peu soluble, tandis que l'acide expulsant forme avec la base un composé soluble.

Exemples : Silicate ou stannate de potasse et acide sulfurique :



4° Lorsque l'acide du sel et celui qui réagit sont gazeux et doués d'affinités chimiques faibles et à peu près égales, l'acide qui est en plus grande proportion expulse l'autre.

Ainsi on peut déplacer l'acide sulfhydrique par l'acide carbonique, ou réciproquement, en faisant passer un courant d'acide car-

bonique dans la dissolution d'un sulfure, ou un courant d'acide sulfhydrique dans un carbonate.

L'expérience prouve aussi que la vapeur d'eau, à une température élevée, chasse l'acide carbonique des carbonates de potasse et de soude, et que les hydrates de ces bases sont eux-mêmes décomposés par l'acide carbonique.

Pour opérer les décompositions de cette espèce, on fait intervenir un excès très-considérable de l'acide expulsant.

Si l'acide et le sel sont solubles et fixes, ainsi que le nouveau sel résultant de leur action mutuelle, la dissolution saline ne semble éprouver aucune altération; on admet alors, sans pouvoir toutefois en apporter la preuve, que dans la plupart des cas les deux acides se partagent la base.

C'est ainsi qu'en ajoutant à du phosphate de soude de l'acide sulfurique, on obtient un mélange de sulfate de soude, de phosphate de soude, d'acide phosphorique et d'acide sulfurique.

Action des bases sur les sels. — Lorsqu'une base mise en contact avec un sel est la même que la base du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : baryte et sulfate de baryte;

2° Qu'il y ait simplement dissolution. Exemple : potasse et azotate de potasse;

3° Qu'il y ait production d'un sous-sel. Exemple : acétate neutre de plomb et oxyde de plomb;

4° Qu'il y ait production d'un sel neutre, lorsque le sel était acide. Exemple : bisulfate de potasse et potasse.

Lorsque la base est différente de la base du sel, il peut arriver :

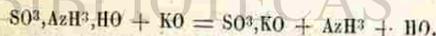
1° Qu'il n'y ait pas d'action;

2° Qu'il y ait simplement dissolution du sel;

3° Qu'il y ait décomposition, et que la base du sel soit expulsée. Dans ces différents cas, les lois de décomposition se déduisent encore des principes de Berthollet.

Il y a décomposition du sel :

1° Lorsque la base expulsante est plus fixe que la base du sel. Exemple :



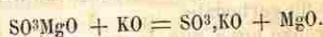
2° Lorsque la base expulsante peut former avec l'acide du sel un composé insoluble ou peu soluble.

Exemple :



3° Lorsque, la base expulsée étant insoluble, la base expulsante est soluble et peut former avec l'acide du sel un composé soluble.

Exemple : sulfate de magnésie et potasse :



Action mutuelle des sels. — Quand on opère le mélange de deux sels susceptibles d'agir l'un sur l'autre, il peut arriver :

1^o Que les deux sels se combinent pour former un sel double : ainsi le sulfate d'alumine et le sulfate de potasse produisent un sel double qui a reçu le nom d'*alun* ;

2^o Que les deux sels se décomposent réciproquement.

Action mutuelle des sels par voie sèche. — Lorsque deux sels formés par des bases et des acides différents sont exposés à une chaleur insuffisante pour décomposer leur acide ou leur base, il y a décomposition si l'acide de l'un peut former avec la base de l'autre un sel plus volatil ou seulement plus fusible que ceux qui existent.

Exemple :



Le carbonate d'ammoniaque prend naissance parce qu'il est plus volatil que le chlorhydrate d'ammoniaque. (Voy. *Carbonates d'ammoniaque*.)

Nous ferons remarquer que la transformation par voie sèche du chlorhydrate d'ammoniaque par le carbonate de chaux en carbonate d'ammoniaque et en chlorure de calcium, constitue une réaction opposée à celle qui a lieu par voie humide. Les deux sels en présence de l'eau régénèreraient du carbonate de chaux et du chlorhydrate d'ammoniaque. Cependant l'eau n'intervient pas par ses éléments, elle n'est pas décomposée.

On s'explique très-bien cette différence entre les résultats que donnent la voie sèche et la voie humide. La réaction est déterminée par la volatilité du carbonate d'ammoniaque dans le premier cas, et par l'insolubilité du carbonate de chaux dans le second.

Lorsqu'on expose à l'action de la chaleur un mélange de deux sels qui ne peuvent donner naissance à aucun composé volatil par l'échange de leurs bases et de leurs acides, on ne peut guère prévoir quelle sera leur action mutuelle. On admet cependant qu'une grande différence de fusibilité détermine leur décomposition.

Ainsi le chlorure de calcium, fondu au rouge avec du sulfate de baryte, donne naissance à du chlorure de baryum plus fusible que le chlorure de calcium :



Action mutuelle des sels en présence de l'eau. — Lorsqu'on mélange les dissolutions de deux sels qui peuvent donner, par l'échange

de leurs bases et de leurs acides, un sel insoluble ou peu soluble, ces sels se décomposent, et le composé se précipite.

Ainsi le sulfate de soude et l'azotate de baryte se décomposent mutuellement, parce que le sulfate de baryte, qui peut se former par l'union de l'acide sulfurique du sulfate de soude avec la baryte de l'azotate de baryte, est insoluble :



On peut déduire de la loi précédente une méthode générale servant à la préparation de tous les sels insolubles.

Les sels de potasse et de soude et les azotates étant tous solubles, si l'on veut préparer un sel insoluble, un sel de potasse ou de soude en fournira l'acide, et un azotate en donnera la base : pour obtenir le carbonate de plomb, par exemple, on mêlera du carbonate de soude à de l'azotate de plomb, et l'on obtiendra un précipité de carbonate de plomb :



Et de même, pour préparer le phosphate de plomb, qui est un sel insoluble, on mêlera des dissolutions de phosphate de soude et d'azotate de plomb.

Les principes que nous venons d'exposer ne sont pas seulement applicables aux sels solubles qui, par double échange, peuvent produire un composé insoluble, mais à tous les sels qui peuvent former par leur décomposition réciproque un nouveau sel moins soluble que ceux qu'ont met en présence.

Nous ferons ressortir par quelques exemples l'influence qu'exerce une différence de solubilité dans la décomposition réciproque des sels.

Lorsqu'on mêle une dissolution du sulfate de magnésie avec une dissolution de sel marin, et que l'on concentre le mélange par l'ébullition, on voit se déposer bientôt dans la liqueur bouillante des cristaux de chlorure de sodium ; le sulfate de magnésie reste dans les eaux mères, et cristallise ensuite par le refroidissement.

Parmi les quatre sels qui peuvent exister ou prendre naissance dans la liqueur, savoir : le sel marin, le sulfate de magnésie, le chlorure de magnésium et le sulfate de soude, le moins soluble à chaud est le chlorure de sodium ; aussi est-ce lui qui se dépose.

Le résultat est différent, si, au lieu de porter à l'ébullition une dissolution de sel marin et de sulfate de magnésie, on l'abandonne à elle-même, à une basse température : le sulfate de soude cristallise le premier, et l'eau mère retient du chlorure de magnésium. Parmi les sels dont on peut admettre l'existence dans la

liqueur, le sulfate de soude, étant le moins soluble à froid, est celui qui doit se déposer.

Lorsqu'on fait bouillir du sel marin avec du nitre, la concentration fait déposer du chlorure de sodium, et le refroidissement donne lieu à une cristallisation d'azotate de potasse. On s'explique ce résultat en remarquant que, des quatre sels qu'on peut supposer dans les liqueurs, savoir, le sel marin, le nitre, l'azotate de soude et le chlorure de potassium, le sel marin est le moins soluble à chaud, et le nitre le moins soluble à froid.

D'après le même principe, une dissolution bouillante d'azotate de soude et de chlorure de potassium laisse déposer, pendant l'évaporation à chaud, du sel marin, et par le refroidissement, de l'azotate de potasse.

Quand deux sels solubles sont mêlés dans une quantité d'eau suffisante pour les dissoudre, on ne saurait se prononcer sur la nature des sels que la dissolution renferme. Ainsi, lorsqu'on dissout dans une grande quantité d'eau de l'azotate de chaux et du sulfate de soude, ou bien de l'azotate de soude et du sulfate de chaux, tant que l'eau est en quantité suffisante pour qu'aucun sel ne puisse s'en séparer, on ignore quels sont les sels que contient la dissolution. Lorsqu'on élimine par l'évaporation une certaine quantité d'eau des mélanges précédents, le premier sel qui se dépose est le sulfate de chaux, parce qu'il est le moins soluble des sels qui peuvent se former dans la dissolution.

En ajoutant de l'alcool à une dissolution étendue qui contient du sulfate de soude et de l'azotate de chaux, on voit aussitôt le sulfate de chaux se déposer; cette précipitation est encore due à l'insolubilité du sulfate de chaux dans l'eau alcoolisée.

Il résulte des observations précédentes que, dans un grand nombre de cas, on ne peut décider si un sel retiré par l'évaporation ou par le refroidissement d'une dissolution, préexistait dans cette dissolution, ou s'il s'est formé seulement au moment de la précipitation.

Si l'on suppose dans une eau minérale trois acides (AzO^5 , ClH , SO^3) et trois bases (KO , NaO , MgO), il est évident que l'on ne pourra conclure à la préexistence de tel ou tel sel dans l'eau minérale, d'après le dépôt salin que cette eau aura formé par l'évaporation. En effet, il est toujours permis de croire que le sel qui cristallise a pris naissance au moment même où il se dépose : aussi est-il souvent impossible de déterminer par l'analyse la nature des sels qui se trouvent en dissolution dans une eau minérale, en se fondant sur la nature des précipités qu'y forment les réactifs ou des composés qui s'en séparent par l'évaporation.

On peut cependant considérer comme certaine l'existence d'un sel dans un liquide, lorsque ce sel est en excès relativement aux

autres sels. Tel est le chlorure de sodium dans l'eau de mer.

L'analyse de l'eau de mer démontre que cette eau contient des métaux alcalins et terreux, du chlore, de l'acide sulfurique, etc. En supposant tous les acides de l'eau de mer combinés avec la soude et tous les métaux autres que le sodium unis au chlore, il reste encore un excès considérable de chlorure de sodium; on peut donc être assuré que ce sel existe en réalité dans l'eau de mer.

Nous citerons un exemple qui semble démontrer que, dans le mélange de deux sels ne produisant pas de sels insolubles, il peut se faire une double décomposition, sans toutefois que ce double échange soit complet.

Lorsqu'on mélange une dissolution de sulfate de fer et une dissolution d'acétate de soude, la liqueur prend aussitôt une teinte brune qui caractérise l'acétate de fer, et l'acide sulfhydrique, qui ne précipitait pas le sulfate de fer, forme un précipité noir de sulfure de fer dès que le sulfate est mélangé à l'acétate de soude.

Le changement de teinte qu'ont éprouvé les deux dissolutions au moment de leur mélange, et la réaction de l'action sulfhydrique, permettent de croire que, dans le mélange de l'acétate de soude et du sulfate de fer, il s'est formé du sulfate de soude et de l'acétate de fer, car l'acétate de fer est précipitable par l'hydrogène sulfuré, tandis que le sulfate de fer n'est pas précipité par ce réactif (Gay-Lussac).

M. Malaguti a démontré la réalité de ce partage des éléments dans un grand nombre de cas, et il a même pu déterminer expérimentalement la proportion suivant laquelle cet échange avait lieu. On mélange deux dissolutions contenant l'une un équivalent d'azotate de plomb, l'autre un équivalent d'acétate de potasse, et assez étendues pour que dans leur mélange il n'y ait pas de précipité. On verse ensuite la liqueur dans de l'alcool mélangé d'éther, dans lequel les deux azotates existant dans le mélange sont insolubles; on les sépare ainsi des acétates qui s'y dissolvent, et il devient possible alors de déterminer la proportion respective des quatre sels formés :



On trouve ainsi qu'il s'est déposé 92 p. 100 de sels primitifs, et qu'il en reste encore 8 p. 100 dans la liqueur. La formule suivante représente cette décomposition :



Dans cet exemple, l'affinité puissante de l'acide azotique pour

la potasse détermine la décomposition presque complète du sel; aussi les $\frac{22}{100}$ des sels mis en contact se sont-ils décomposés. Cette proportion du sel décomposé est ce que M. Malaguti appelle le *coefficient de décomposition*.

Action des sels solubles sur les sels insolubles. — On doit à Dulong une observation importante sur l'action réciproque des carbonates alcalins et des sels insolubles :

Les carbonates solubles décomposent par la voie humide, comme par la voie sèche, tous les sels insolubles dont l'oxyde peut former avec l'acide carbonique un sel insoluble.

Les carbonates, à l'exception des carbonates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque, étant insolubles, un carbonate soluble, celui de potasse, par exemple, agissant sur ces sels insolubles, pourra les décomposer et former avec leurs bases des carbonates insolubles, tandis que leurs acides produiront, au contraire, des sels solubles à base de potasse.

L'acide du sel se trouvant donc en dissolution, il sera facile d'en déterminer la nature, et en dissolvant le carbonate insoluble dans l'acide azotique, on pourra reconnaître l'oxyde métallique qui entre dans le sel proposé.

L'expérience prouve que, pour décomposer complètement un sel insoluble par les carbonates de potasse ou de soude, il faut employer un excès considérable de ces sels et soumettre le mélange à l'ébullition pendant plusieurs heures.

Supposons que l'on ait à reconnaître par la méthode de Dulong un composé insoluble, le sulfate de baryte, par exemple :

On réduit le sel en poudre aussi fine que possible. On le fait bouillir pendant deux ou trois heures avec 5 ou 6 fois son poids de carbonate de soude, et 15 à 20 fois son poids d'eau. Le mélange est ensuite jeté sur un filtre. Le carbonate de baryte provenant de la décomposition du sulfate par le carbonate alcalin, étant insoluble, reste sur le filtre; il est soumis ensuite à un lavage complet.

La dissolution contient à l'état de sulfate de soude, l'acide sulfurique du sulfate de baryte, et retient en outre un excès considérable de carbonate de soude, qu'on décompose par un excès d'acide azotique; on reconnaît dans la liqueur la présence de l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum.

Le carbonate de baryte provenant de la réaction du carbonate de soude sur le sulfate de baryte, est mis en contact avec l'acide azotique étendu d'eau qui le dissout. On obtient ainsi de l'azotate de baryte, dont on reconnaît facilement la nature au moyen des réactifs ordinaires.

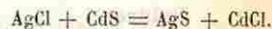
La méthode de Dulong a donc l'avantage de rendre solubles, et

par conséquent faciles à reconnaître, tous les sels qui ne se dissolvent directement ni dans l'eau ni dans les acides.

Ces décompositions par les carbonates alcalins se font plus facilement par la voie sèche; c'est même ainsi qu'on procède le plus souvent.

Il résulte des expériences de M. Malaguti, que ce mode de décomposition s'applique à tous les sels insolubles, et que la décomposition des sels insolubles par les sels solubles a lieu sous l'influence de l'*affinité*, des *masses* et de la *cohésion*.

M. Malaguti a constaté que deux sels insolubles peuvent réagir l'un sur l'autre. Le fait n'est pas douteux quand on traite le sulfure de cadmium, qui est jaune, par le chlorure d'argent qui est blanc : le mélange noircit par suite de la formation du sulfure d'argent :



CARACTÈRES GÉNÉRIQUES DES PRINCIPAUX SELS.

SELS HALOÏDES.

Chlorures.

Les chlorures, à l'exception du chlorure d'argent et du protochlorure de mercure, sont solubles dans l'eau. Le chlorure de plomb est peu soluble.

Lorsqu'on les chauffe avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, ils dégagent du chlore. Avec l'acide sulfurique seul, les chlorures donnent de l'acide chlorhydrique. Les chlorures de mercure, d'argent et de plomb sont ceux qui se laissent décomposer avec le plus de difficulté par l'acide sulfurique. On rend le dégagement de l'acide chlorhydrique plus facile en faisant fondre préalablement ces chlorures avec de la potasse ou de la soude, avant de les mettre en contact avec l'acide sulfurique.

Chauffés avec de l'acide azotique, les chlorures donnent de l'eau régale, caractérisée par la propriété qu'elle possède de dissoudre l'or. Le chlorure d'argent seul ne produit pas d'eau régale avec l'acide azotique.

Les chlorures solubles forment dans les sels de protoxyde de mercure un précipité blanc de protochlorure de mercure (calomel) insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau de chlore, qui le transforme en bichlorure de mercure (sublimé corrosif).

L'azotate d'argent est le meilleur réactif pour reconnaître les chlorures; il forme dans leur dissolution un précipité blanc, se rassemblant promptement par l'agitation en flocons caillébottés, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides, très-soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites alcalins, se colorant rapidement en violet foncé par l'action de la lumière.

la potasse détermine la décomposition presque complète du sel; aussi les $\frac{22}{100}$ des sels mis en contact se sont-ils décomposés. Cette proportion du sel décomposé est ce que M. Malaguti appelle le *coefficient de décomposition*.

Action des sels solubles sur les sels insolubles. — On doit à Dulong une observation importante sur l'action réciproque des carbonates alcalins et des sels insolubles :

Les carbonates solubles décomposent par la voie humide, comme par la voie sèche, tous les sels insolubles dont l'oxyde peut former avec l'acide carbonique un sel insoluble.

Les carbonates, à l'exception des carbonates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque, étant insolubles, un carbonate soluble, celui de potasse, par exemple, agissant sur ces sels insolubles, pourra les décomposer et former avec leurs bases des carbonates insolubles, tandis que leurs acides produiront, au contraire, des sels solubles à base de potasse.

L'acide du sel se trouvant donc en dissolution, il sera facile d'en déterminer la nature, et en dissolvant le carbonate insoluble dans l'acide azotique, on pourra reconnaître l'oxyde métallique qui entre dans le sel proposé.

L'expérience prouve que, pour décomposer complètement un sel insoluble par les carbonates de potasse ou de soude, il faut employer un excès considérable de ces sels et soumettre le mélange à l'ébullition pendant plusieurs heures.

Supposons que l'on ait à reconnaître par la méthode de Dulong un composé insoluble, le sulfate de baryte, par exemple :

On réduit le sel en poudre aussi fine que possible. On le fait bouillir pendant deux ou trois heures avec 5 ou 6 fois son poids de carbonate de soude, et 15 à 20 fois son poids d'eau. Le mélange est ensuite jeté sur un filtre. Le carbonate de baryte provenant de la décomposition du sulfate par le carbonate alcalin, étant insoluble, reste sur le filtre; il est soumis ensuite à un lavage complet.

La dissolution contient à l'état de sulfate de soude, l'acide sulfurique du sulfate de baryte, et retient en outre un excès considérable de carbonate de soude, qu'on décompose par un excès d'acide azotique; on reconnaît dans la liqueur la présence de l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum.

Le carbonate de baryte provenant de la réaction du carbonate de soude sur le sulfate de baryte, est mis en contact avec l'acide azotique étendu d'eau qui le dissout. On obtient ainsi de l'azotate de baryte, dont on reconnaît facilement la nature au moyen des réactifs ordinaires.

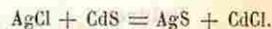
La méthode de Dulong a donc l'avantage de rendre solubles, et

par conséquent faciles à reconnaître, tous les sels qui ne se dissolvent directement ni dans l'eau ni dans les acides.

Ces décompositions par les carbonates alcalins se font plus facilement par la voie sèche; c'est même ainsi qu'on procède le plus souvent.

Il résulte des expériences de M. Malaguti, que ce mode de décomposition s'applique à tous les sels insolubles, et que la décomposition des sels insolubles par les sels solubles a lieu sous l'influence de l'*affinité*, des *masses* et de la *cohésion*.

M. Malaguti a constaté que deux sels insolubles peuvent réagir l'un sur l'autre. Le fait n'est pas douteux quand on traite le sulfure de cadmium, qui est jaune, par le chlorure d'argent qui est blanc : le mélange noircit par suite de la formation du sulfure d'argent :



CARACTÈRES GÉNÉRIQUES DES PRINCIPAUX SELS.

SELS HALOÏDES.

Chlorures.

Les chlorures, à l'exception du chlorure d'argent et du protochlorure de mercure, sont solubles dans l'eau. Le chlorure de plomb est peu soluble.

Lorsqu'on les chauffe avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, ils dégagent du chlore. Avec l'acide sulfurique seul, les chlorures donnent de l'acide chlorhydrique. Les chlorures de mercure, d'argent et de plomb sont ceux qui se laissent décomposer avec le plus de difficulté par l'acide sulfurique. On rend le dégagement de l'acide chlorhydrique plus facile en faisant fondre préalablement ces chlorures avec de la potasse ou de la soude, avant de les mettre en contact avec l'acide sulfurique.

Chauffés avec de l'acide azotique, les chlorures donnent de l'eau régale, caractérisée par la propriété qu'elle possède de dissoudre l'or. Le chlorure d'argent seul ne produit pas d'eau régale avec l'acide azotique.

Les chlorures solubles forment dans les sels de protoxyde de mercure un précipité blanc de protochlorure de mercure (calomel) insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau de chlore, qui le transforme en bichlorure de mercure (sublimé corrosif).

L'azotate d'argent est le meilleur réactif pour reconnaître les chlorures; il forme dans leur dissolution un précipité blanc, se rassemblant promptement par l'agitation en flocons caillottés, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides, très-soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites alcalins, se colorant rapidement en violet foncé par l'action de la lumière.

Bromures.

Les bromures ressemblent beaucoup aux chlorures avec lesquels ils sont isomorphes. Chauffés dans un tube de verre avec du bisulfate de potasse, ils dégagent du brome, que l'on reconnaît à sa couleur jaune orangé et à son odeur vive et désagréable. Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse produit aussi un dégagement de brome avec un bromure.

Les bromures en dissolution sont décomposés par le chlore; la liqueur se colore en rouge jaunâtre; l'éther qu'on agite avec cette liqueur se charge de brome et prend une teinte rouge.

Les bromures forment avec l'azotate d'argent un précipité jaunâtre, ayant toutes les propriétés du chlorure d'argent.

Iodures.

Les iodures sont décomposés par le chlore, qui isole l'iode; on constate facilement la présence de la plus faible quantité d'un iodure dans une liqueur, en y ajoutant de l'amidon à l'état d'empois et quelques gouttes d'eau de chlore; l'iode, déplacé, réagit alors sur l'amidon, et produit de l'iodure d'amidon d'un bleu foncé. Dans cette expérience, il faut se garder d'ajouter un excès de chlore qui, en agissant sur l'iode et l'eau, produirait de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique, qui est sans action sur l'amidon.

Les iodures dégagent de l'iode lorsqu'on les chauffe avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

On reconnaît aussi les iodures en les traitant par l'acide azotique contenant des produits nitreux; on agite le mélange avec du sulfure de carbone qui dissout l'iode en se colorant en rose ou en violet très-intense, si la quantité d'iode est considérable.

Les iodures solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité jaune clair, insoluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Avec l'azotate de plomb, ils donnent un précipité jaune d'or, et avec l'azotate de mercure un précipité rouge.

Fluorures.

Ces composés, traités par l'acide sulfurique concentré, donnent des vapeurs acides qui attaquent le verre. Les fluorures solubles ne précipitent pas l'azotate d'argent.

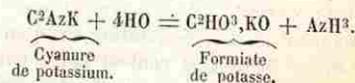
Chauffés avec un mélange de silice et d'acide sulfurique concentré, ils donnent du fluorure de silicium, qui est décomposé par l'eau en produisant un dépôt de silice gélatineuse.

Un mélange d'un fluorure, d'acide borique et d'acide sulfurique, légèrement chauffé, dégage du fluorure de bore facilement reconnaissable aux fumées blanches très-intenses qu'il répand à l'air.

Cyanures.

Les cyanures des métaux alcalins et terreux sont solubles dans l'eau; leur odeur et leur saveur rappellent celles de l'acide cyanhydrique; leur réaction est fortement alcaline. Lorsqu'ils sont secs, ils résistent à une haute température sans se décomposer.

Une ébullition prolongée dans l'eau les altère, produit un dégagement d'ammoniaque et laisse pour résidu un formiate :



Les acides les plus faibles dégagent l'acide cyanhydrique des cyanures solubles. Les acides énergiques produisent le même effet sur les cyanures insolubles.

Les cyanures solubles donnent avec les sels de fer au minimum un précipité blanc qui bleuit au contact de l'air.

Sulfures.

Les différentes espèces de sulfures ne présentent pas les mêmes caractères.

Monosulfures. — Les monosulfures alcalins sont solubles dans l'eau; leur dissolution est incolore; leur saveur est sulfureuse et leur réaction fortement alcaline. Ils répandent à l'air une légère odeur d'acide sulfhydrique.

Ils forment, avec les sels des métaux des quatre dernières sections, des précipités diversement colorés qui servent souvent de caractères pour reconnaître ces métaux. Les sulfures de fer, de plomb, d'argent, sont noirs; celui de zinc est blanc; celui d'antimoine, rouge orangé; celui de manganèse, couleur de chair; celui de cadmium, jaune pur.

Les monosulfures alcalins sont décomposés par les acides qui en dégagent l'acide sulfhydrique, sans former un dépôt de soufre.

L'équation suivante, dans laquelle on représente un métal alcalin par M et un acide par A, rend compte de cette réaction: $MS + HO + A = MO, A + SH.$

Si, au lieu d'un oxyde A, on eût opéré avec un hydracide RH, on aurait: $MS + RH = RM + SH.$

Comme les monosulfures ne contiennent qu'un équivalent de soufre pour un équivalent de métal, on comprend que cet équivalent de soufre se dégage à l'état d'acide sulfhydrique en se combinant avec l'équivalent d'hydrogène contenu dans l'eau ou dans l'hydracide, et que, dans l'action d'un acide sur un monosulfure, il ne se produise pas de dépôt de soufre.

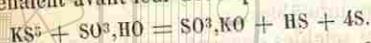
Les dissolutions des monosulfures se décomposent lentement au contact de l'air et se changent en carbonates et en hyposulfites.

Polysulfures.

Les polysulfures alcalins sont tous colorés en jaune; leur saveur est la même que celle des monosulfures, et leur réaction est alcaline.

Traités par les acides, ils dégagent de l'hydrogène sulfuré et laissent un dépôt de soufre.

Ce soufre, au moment de sa précipitation, est d'un blanc à peine jaunâtre, mais il prend bientôt sa couleur jaune naturelle. Quand on les décompose par les oxacides ou par les hydracides, les polysulfures laissent déposer *autant d'équivalents de soufre moins un*, qu'ils en contenaient avant leur décomposition :

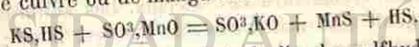


Si le polysulfure est versé dans un acide, il se forme en même temps du bisulfure d'hydrogène.

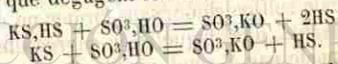
Sulfhydrates de sulfures.

Les monosulfures alcalins sont les seuls qui puissent se combiner avec l'acide sulfhydrique pour former des sulfhydrates de sulfures : MS, HS.

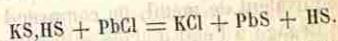
Aussi, quand on verse dans une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium ou de sodium, un sel de cuivre ou de manganèse, il se produit une vive effervescence due à un dégagement d'acide sulfhydrique, et en même temps une précipitation de monosulfure de cuivre ou de manganèse :



Pour la même quantité de métal alcalin, les sulfhydrates de sulfures dégagent avec les acides une quantité d'hydrogène sulfuré double de celle que dégagent les monosulfures :



Ainsi, pour distinguer les diverses sortes de sulfures, on opérera ainsi : met-on du chlorure de plomb en contact avec du sulfhydrate de sulfure de potassium, il se précipite du sulfure de plomb noir, insoluble, et il se dégage de l'acide sulfhydrique. En effet, on a



Si l'on remplaçait le composé précédent par un monosulfure, on n'obtiendrait pas de dégagement d'acide sulfhydrique, car alors on a seulement



Les polysulfures se distinguent, à leur tour, des composés précédents, en ce que, par l'addition d'un acide, on obtient, outre le dégagement d'acide sulfhydrique, un dépôt de soufre.

OXYSELS.

Azotates.

Tous les azotates sont solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Les uns se décomposent, quand on les chauffe, d'abord en oxygène et en azotites qui se réduisent ensuite en base, en oxygène et en deutoxyde d'azote ou en azote; les autres donnent immédiatement par la chaleur des bases, et dégagent de l'oxygène, de l'acide hypoazotique ou de l'acide azotique hydraté. Si la base de l'azotate peut absorber de l'oxygène, elle se suroxyde.

Les azotates chauffés avec du charbon ou une matière combustible produisent souvent une détonation.

Tous les azotates *fusent* lorsqu'on les jette sur des charbons incandescents, c'est-à-dire qu'ils activent la combustion : cette propriété constitue un de leurs principaux caractères.

Les azotates sont décomposés par l'acide sulfurique concentré qui en dégage des vapeurs blanches d'acide azotique.

Chauffés avec l'acide chlorhydrique, ils forment de l'eau régale qui dissout l'or en se colorant en jaune.

En présence de l'acide sulfurique et du cuivre, ils dégagent du deutoxyde d'azote qui devient rutilant à l'air.

En traitant les azotates par l'acide sulfurique concentré, on déplace l'acide azotique; on reconnaît alors que la liqueur peut décolorer le sulfate d'indigo, jaunir les tuyaux de plume et colorer en brun les sels de protoxyde de fer.

Pour reconnaître dans un liquide la présence d'une faible quantité d'un azotate, on dissout du sulfate de protoxyde de fer dans de l'eau mêlée d'acide sulfurique, on y ajoute la liqueur à essayer, et l'on y plonge une lame de fer. La dissolution se colore en rose ou en brun, si elle contient un azotate. Cette coloration est due à ce que le sel de fer au minimum dissout le bioxyde d'azote provenant de la décomposition de l'acide azotique par le fer sous l'influence de l'acide sulfurique.

Dans les azotates neutres, l'oxygène de l'acide est quintuple de celui de la base. Il existe des azotates basiques, qui sont très-peu solubles dans l'eau, et qui contiennent 2, 3 et 6 fois autant de base que les azotates neutres. On ne connaît jusqu'à présent aucun azotate acide. Les azotates restent neutres en cristallisant dans l'acide azotique le plus concentré.

Azotites.

Les azotites se distinguent des azotates en ce que, lorsqu'on les

traite par un acide même étendu, ils laissent immédiatement dégager des vapeurs rutilantes.

Chlorates.

Tous les chlorates sont solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Les chlorates de la première et de la deuxième section donnent de l'oxygène et un résidu de chlorure; les autres dégagent de l'oxygène, du chlore, et laissent un résidu d'oxyde ou d'oxychlorure.

Les chlorates, et principalement le chlorate de potasse, sont des oxydants énergiques. Ils forment avec les matières combustibles, telles que les résines, le soufre, le charbon, le phosphore, des poudres qui fulminent par le choc ou par la chaleur.

L'acide sulfurique concentré décompose les chlorates en acide perchlorique et en acide hypochlorique, dont l'odeur et la couleur jaune rougeâtre sont caractéristiques.

Les chlorates ne précipitent pas les sels d'argent, parce que le chlorate d'argent est soluble; mais ceux d'entre eux qui se changent en chlorures par l'action de la chaleur, précipitent l'azotate d'argent après qu'on les a calcinés.

Perchlorates.

Les perchlorates se comportent avec le charbon et les corps combustibles comme les chlorates, mais on les distingue de ces derniers sels en ce qu'ils ne se colorent ni par l'acide sulfurique concentré, ni par l'acide chlorhydrique.

Hypochlorites.

Ces sels ont l'odeur et la saveur de l'acide hypochloreux. Ils blanchissent les couleurs végétales.

On les considère comme des oxydants très-énergiques. Mis en contact avec le sulfure de plomb, ils le font passer rapidement à l'état de sulfate. Leurs actions oxydantes ou chlorurantes s'exercent surtout quand on les décompose par un acide.

Les hypochlorites sont peu stables.

L'action de l'eau bouillante, la concentration de leur dissolution, l'exposition à la lumière, tendent à les transformer en chlorures et en chlorates.

Les seuls hypochlorites qui aient été étudiés avec soin sont ceux de potasse, de soude et de chaux. (Voy. *Chlorure de chaux*.)

Leurs dissolutions forment dans les sels de manganèse et de plomb des précipités de bioxyde de manganèse et d'acide plombique.

Sulfates.

Les sulfates sont solubles dans l'eau, à l'exception de ceux de

baryte et de plomb; les sulfates de strontiane et de chaux sont très-peu solubles.

Les sulfates solubles sont surtout caractérisés par la propriété de former, dans les dissolutions étendues des sels de baryte, un précipité blanc de sulfate de baryte qui est insoluble dans l'eau et dans les acides azotique et chlorhydrique.

Tous les sulfates, excepté les sulfates alcalins, le sulfate de magnésie et le sulfate de plomb, sont décomposés par la chaleur, laissent dégager de l'acide sulfureux et de l'oxygène; il se forme quelquefois dans cette décomposition une certaine quantité d'acide sulfurique anhydre: la base des sulfates, devenue libre, éprouve les mêmes modifications que si on la chauffait en présence de l'oxygène: tantôt elle reste non altérée, tantôt elle se suroxyde. Les sulfates de mercure, d'argent, de palladium, laissent un résidu métallique, quand on les chauffe.

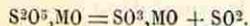
Tous les sulfates sont décomposés par le charbon: ceux des deux premières sections, à l'exception des sulfates de magnésie et d'alumine, donnent des monosulfures lorsqu'on les chauffe au rouge blanc, et des polysulfures mêlés à des oxydes, si la température ne dépasse pas le rouge sombre.

Les sulfates des quatre dernières sections, chauffés avec du charbon, donnent souvent de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfureux, du sulfure de carbone, un sulfure métallique, et quelquefois même le métal libre.

Si l'on ajoute de la potasse ou de la soude au mélange de sulfate métallique et de charbon, les alcalis enlèvent l'acide sulfurique au sulfate, et après la calcination le sulfate se trouve réduit à l'état de sulfure alcalin plus facile à caractériser que les sulfates métalliques insolubles; aussi fait-on intervenir souvent les alcalis ou leurs carbonates pour reconnaître la présence des sulfates. Toutefois on doit se rappeler que la propriété de former des sulfates avec les alcalis et le charbon appartient à tous les sels formés par l'union des bases avec les divers oxacides du soufre. ®

Hyposulfates.

Quand on les chauffe, ils dégagent de l'acide sulfureux, et laissent un sulfate pour résidu:



Leur dissolution ne précipite pas directement par les sels de baryte.

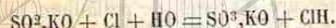
Sulfites.

Les sulfites ont une saveur sulfureuse particulière et caractéristique.

Les sulfites solubles, et particulièrement les sulfites alcalins, absorbent l'oxygène de l'air, et se changent en sulfates. La calcination à l'abri de l'air convertit les sulfites alcalins et alcalino-terreux en sulfates et en sulfures; elle chasse l'acide sulfureux des sulfites des quatre dernières sections.

Les acides sulfurique et chlorhydrique décomposent les sulfites, et en dégagent de l'acide sulfureux, sans former de dépôt de soufre. Cette décomposition est accompagnée d'une vive effervescence lorsque les liqueurs sont concentrées.

L'acide azotique change les sulfites en sulfates, en produisant des vapeurs nitreuses. Le chlore les sulfatise aussi, en déterminant la décomposition de l'eau dont l'oxygène s'unit à l'acide sulfureux :



Hyposulfites.

Les hyposulfites sont tous solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Les hyposulfites alcalins laissent pour résidu un mélange de sulfate et de polysulfure.

Les acides, et particulièrement les acides chlorhydrique et sulfurique, les décomposent, en dégagent de l'acide sulfureux, et produisent, soit immédiatement, soit après quelques instants, un dépôt de soufre. Cette propriété est une des plus caractéristiques.

Ils donnent, avec les sels d'argent, un précipité blanc qui noircit rapidement; avec les sels de baryte, un précipité peu soluble d'hyposulfite de baryte.

Carbonates.

Tous les carbonates sont insolubles dans l'eau, à l'exception des carbonates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque.

Quelques-uns, comme les carbonates de chaux et de baryte peuvent se dissoudre à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

La chaleur décompose tous les carbonates, à l'exception des carbonates de potasse, de soude et de lithine.

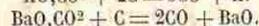
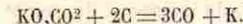
Tous les carbonates, sans en excepter les carbonates alcalins, sont décomposés par la vapeur d'eau :



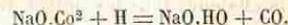
Lorsque les carbonates sont décomposables par la chaleur seule, l'action de la vapeur d'eau accélère leur décomposition.

Le charbon agit sur les carbonates, et décompose même les carbonates de potasse, de soude et de lithine; il se dégage de l'oxyde de carbone, et la base du sel est en général réduite, à

moins que cette base ne soit un oxyde alcalino-terreux ou terreux :



L'hydrogène agit sur les carbonates de la même manière que le carbone : ainsi, avec les carbonates de potasse, de soude et de baryte, on obtient un dégagement d'oxyde de carbone, et l'oxyde reste à l'état d'hydrate, ces hydrates étant indécomposables par la chaleur :



Si l'on remplace les carbonates précédents par le carbonate de chaux, on obtient la chaux anhydre, parce que l'hydrate de chaux est facilement décomposé par la chaleur. Enfin avec les carbonates métalliques, généralement le métal est mis en liberté.

L'action des acides sur les carbonates caractérise nettement cette classe de sels.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique sur un carbonate en dissolution ou en suspension dans l'eau, une effervescence plus ou moins vive se manifeste dans la liqueur, et il se dégage un gaz incolore, inodore, qui forme dans l'eau de chaux un précipité blanc, qu'un excès d'acide carbonique redissout. Aussi, pour caractériser l'acide carbonique, doit-on toujours prendre la précaution de recevoir le gaz dans un excès d'eau de chaux.

L'effervescence n'est pas apparente lorsque le carbonate est dissous dans une quantité d'eau assez considérable pour que l'acide carbonique reste en dissolution. Le dégagement d'acide carbonique n'a pas lieu non plus, lorsqu'on ajoute dans la dissolution d'un carbonate alcalin une quantité d'acide qui ne sature que la moitié de la base; il se produit alors un bicarbonate.

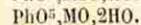
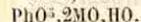
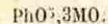
Dans les carbonates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est celui de 2 à 1. Leur formule générale est CO_2, MO . Il existe des carbonates acides et des carbonates basiques.

Les bicarbonates se distinguent facilement des carbonates neutres : ces derniers sels, en effet, précipitent les sels de magnésie, tandis que les bicarbonates n'y forment pas de précipité.

Les carbonates solubles précipitent la plupart des dissolutions métalliques.

Phosphates.

Les phosphates peuvent être représentés par les formules suivantes :



Les phosphates alcalins sont seuls solubles dans l'eau; les autres phosphates ne s'y dissolvent qu'à la faveur d'un acide. Aussi les phosphates de potasse, de soude et d'ammoniaque, forment-ils, avec les sels de baryte, de chaux et de plomb, des précipités qu'on distingue facilement des sulfates, parce qu'ils sont solubles dans les acides chlorhydrique et azotique.

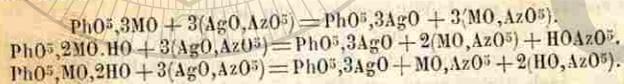
En chauffant un phosphate insoluble avec du carbonate de soude, on obtient du phosphate de soude soluble.

Les phosphates formés par les oxydes réductibles sont seuls décomposables par la chaleur; tous les autres résistent à l'action de la température la plus élevée.

Les phosphates bien desséchés, chauffés dans un petit tube de verre avec du potassium, se transforment en un phosphure alcalin, qui possède la propriété caractéristique de produire avec l'eau du gaz hydrogène phosphoré, bien reconnaissable à son inflammabilité et à son odeur alliacée.

Les phosphates $\text{PhO}^3, 3\text{MO}$ forment avec l'azotate d'argent un précipité d'un jaune serin : $\text{PhO}^3, 3\text{AgO}$. La liqueur reste neutre après la précipitation.

Les phosphates $\text{PhO}^3, 2\text{MO}, \text{HO}$ et $\text{PhO}^3, \text{MO}, 2\text{HO}$ produisent aussi un précipité jaune avec l'azotate d'argent; mais la liqueur qui surnage contient de l'acide azotique libre, et rougit le tournesol. En effet :



Les phosphates précipitent l'azotate de plomb, et forment un phosphate de plomb fusible au chalumeau en un bouton qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse cristalline.

En résumé, les phosphates solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité jaune, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

En versant dans la dissolution d'un phosphate, du chlorhydrate d'ammoniaque et du sulfate de magnésie, on obtient un précipité blanc cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

On constate, dans un liquide, la présence de traces d'acide phosphorique, en ajoutant à cette liqueur une dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide azotique; il se produit aussitôt un précipité jaune pulvérulent.

Arséniates.

Les arséniates alcalins sont les seuls arséniates solubles; les autres, chauffés avec du carbonate de soude, donnent de l'arséniolate de soude soluble.

Les arséniates solubles forment avec l'azotate d'argent un précipité rouge-brique très-soluble dans les acides; aussi doit-on opérer sur des liqueurs neutres. Quand on les traite dans l'appareil de Marsh, ils donnent des taches brillantes d'arsenic métallique.

Les arséniates en dissolution, traités par l'acide sulfhydrique, donnent, au bout de plusieurs heures, un précipité jaune de AsS^3 .

Chauffés avec de l'acide borique et du charbon, dans un tube de verre, ils produisent un sublimé d'arsenic.

L'acide arsénique s'unit avec les bases dans le même rapport que l'acide phosphorique.

Arsénites.

On constate la présence de l'arsenic dans les arsénites en les chauffant avec du charbon, ou en les décomposant dans l'appareil de Marsh.

Leur dissolution concentrée donne, sous l'influence des acides, un dépôt cristallin d'acide arsénieux; l'azotate d'argent les précipite en jaune clair, et le sulfate de cuivre en vert: pour former ces deux précipités, on doit opérer dans des liqueurs qui ne contiennent pas d'acide libre, attendu que les arsénites de cuivre et d'argent sont solubles dans les acides.

Les arsénites traités par un excès d'acide chlorhydrique forment presque instantanément avec l'acide sulfhydrique un précipité d'un beau jaune soluble dans l'ammoniaque. C'est du trisulfure d'arsenic AsS^3 .

Borates.

Les borates alcalins sont les seuls borates solubles.

Les borates résistent en général à de hautes températures, et donnent en fondant une masse vitreuse transparente, dont la couleur, souvent caractéristique, varie avec la nature de la base. Cependant, comme l'acide borique est volatil au rouge blanc, les borates peuvent perdre leur acide lorsqu'on les expose pendant longtemps à une température très-élevée.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique décomposent les borates en présence de l'eau, et en éliminent l'acide borique; ce dernier acide communique à l'alcool la propriété de brûler avec une flamme verte.

Les borates mêlés avec du spath fluor, et chauffés avec plusieurs fois leur poids d'acide sulfurique monohydraté, laissent dégager du fluorure de bore, reconnaissable facilement aux épaisses fumées blanches qu'il répand à l'air, et à la propriété qu'il possède de carboniser le papier.

Silicates.

Les silicates alcalins avec excès de base sont les seuls silicates solubles dans l'eau.

Tous les silicates insolubles sont attaqués et décomposés complètement lorsqu'on les fond avec trois ou quatre fois leur poids de potasse ou de soude caustique dans un creuset d'argent. Le résidu, traité par un acide, évaporé à siccité et chauffé à 150 ou 200°, laisse de la silice facile à reconnaître.

L'acide silicique étant fixe, les silicates dont les bases sont irréductibles par la chaleur, supportent une température très-élevée sans se décomposer; la chaleur les fait en général entrer en fusion; on a remarqué que les silicates contenant plusieurs bases sont toujours plus fusibles que les silicates simples.

Les silicates chauffés dans un vase de plomb ou mieux de platine, avec un mélange d'acide sulfurique concentré et de spath fluor pur, dégagent du fluorure de silicium, qui, en présence de l'eau, donne un dépôt de silice gélatineuse.

MÉTAUX ALCALINS.

POTASSIUM.

Équivalent = 39,11.

Le potassium a été isolé, en 1807, par Humphry Davy. Cette découverte, l'une des plus importantes que l'on ait faites en chimie, a fixé la véritable nature des alcalis et des terres.

Les propriétés du potassium furent ensuite étudiées avec le plus grand soin par Thénard et Gay-Lussac, qui firent connaître les premiers un procédé pratique pour préparer ce métal.

Le potassium existe dans la nature à l'état de chlorure et de sels divers.

Le chlorure de potassium se trouve dans les eaux de la mer; on le trouve encore uni principalement aux chlorures de magnésium et de sodium, sous forme de vastes gisements dans les mines de Stasfurt, en Prusse, gisements qui proviennent du dessèchement d'un lac salé, alimenté autrefois par l'eau de la mer.

L'oxyde de potassium, combiné à la silice, entre dans la composition du feldspath et du mica et par conséquent dans celle de toutes les roches granitiques qui ont ces minéraux pour principes constitutifs. Tous les produits de désagrégation de ces roches, et notamment la terre arable, en contiennent de notables quantités.

Cet alcali est un des principes essentiels à la vie des végétaux, et il se retrouve dans les tissus de ces végétaux combiné avec des acides organiques; aussi rencontre-t-on toujours du carbonate de potasse dans les cendres provenant de la combustion des différents bois.

Les animaux empruntent la potasse aux végétaux qui servent à leur alimentation, et en quantité assez considérable pour qu'aujourd'hui on obtienne industriellement du carbonate de potasse très-pur par le lavage à froid des laines en suint.

Enfin l'azotate de potasse se produit constamment à la surface des terres arables, surtout dans les pays chauds (Inde, Égypte).

Propriétés. — Le potassium est solide à la température ordinaire et possède l'éclat métallique; fondu dans l'huile de naphte, il est aussi blanc que l'argent; mais lorsqu'on l'expose à l'air, il se ternit rapidement et prend une couleur d'un gris bleuâtre; il est mou comme la cire, et peut se pétrir entre les doigts; cette expérience ne doit être faite que sous l'huile de naphte, parce qu'à l'air le potassium pourrait s'enflammer, même à la température ordinaire. La densité du potassium à la température de 15° est 0,865; elle est donc plus faible que celle de l'eau.

Le potassium est, après le mercure, le plus fusible de tous les métaux: il entre en fusion à 62°,5, il est volatil à la température rouge; on peut le volatiliser dans un tube de verre à la chaleur de la lampe à alcool; on reconnaît alors que sa vapeur est verte. Cette expérience doit être faite dans une atmosphère d'azote, afin d'éviter l'oxydation du métal.

Le potassium jouit d'une grande affinité pour l'oxygène. Il est le seul métal qui s'oxyde à froid dans l'air sec; lorsqu'on élève sa température, qu'on le touche, par exemple, avec une tige de fer rouge, il brûle avec vivacité, et se transforme en protoxyde et peroxyde de potassium.

Sa facile altérabilité à l'air oblige à le conserver dans une huile formée exclusivement, comme l'huile de naphte ou le pétrole, de carbone et d'hydrogène.

Il décompose l'eau à la température ordinaire et s'empare de son oxygène; ainsi, lorsqu'on jette un globule de potassium dans un vase rempli d'eau (fig. 6), on le voit tourner sur lui-même avec rapidité, et devenir incandescent; il se combine alors avec l'oxygène de l'eau, pour former de la potasse qui reste en dissolution, tandis que l'hydrogène de l'eau devient libre: $K + 2HO = KO, HO + H$.

L'action du potassium sur l'eau développant une température très-élevée, l'hydrogène s'enflamme au contact de l'air et reproduit de l'eau. De plus une petite partie de potassium se volatilise; c'est cette vapeur qui donne à la flamme de l'hydrogène la couleur violacée qu'elle possède.

Nous ferons remarquer en outre que dans cette expérience c'est l'hydrogène en se dégageant qui déplace le globule de potassium et le fait mouvoir à la surface de l'eau. Enfin, quand tout le potassium est oxydé, la flamme disparaît, et le globule incandescent de

Silicates.

Les silicates alcalins avec excès de base sont les seuls silicates solubles dans l'eau.

Tous les silicates insolubles sont attaqués et décomposés complètement lorsqu'on les fond avec trois ou quatre fois leur poids de potasse ou de soude caustique dans un creuset d'argent. Le résidu, traité par un acide, évaporé à siccité et chauffé à 150 ou 200°, laisse de la silice facile à reconnaître.

L'acide silicique étant fixe, les silicates dont les bases sont irréductibles par la chaleur, supportent une température très-élevée sans se décomposer; la chaleur les fait en général entrer en fusion; on a remarqué que les silicates contenant plusieurs bases sont toujours plus fusibles que les silicates simples.

Les silicates chauffés dans un vase de plomb ou mieux de platine, avec un mélange d'acide sulfurique concentré et de spath fluor pur, dégagent du fluorure de silicium, qui, en présence de l'eau, donne un dépôt de silice gélatineuse.

MÉTAUX ALCALINS.

POTASSIUM.

Équivalent = 39,11.

Le potassium a été isolé, en 1807, par Humphry Davy. Cette découverte, l'une des plus importantes que l'on ait faites en chimie, a fixé la véritable nature des alcalis et des terres.

Les propriétés du potassium furent ensuite étudiées avec le plus grand soin par Thénard et Gay-Lussac, qui firent connaître les premiers un procédé pratique pour préparer ce métal.

Le potassium existe dans la nature à l'état de chlorure et de sels divers.

Le chlorure de potassium se trouve dans les eaux de la mer; on le trouve encore uni principalement aux chlorures de magnésium et de sodium, sous forme de vastes gisements dans les mines de Stasfurt, en Prusse, gisements qui proviennent du dessèchement d'un lac salé, alimenté autrefois par l'eau de la mer.

L'oxyde de potassium, combiné à la silice, entre dans la composition du feldspath et du mica et par conséquent dans celle de toutes les roches granitiques qui ont ces minéraux pour principes constitutifs. Tous les produits de désagrégation de ces roches, et notamment la terre arable, en contiennent de notables quantités.

Cet alcali est un des principes essentiels à la vie des végétaux, et il se retrouve dans les tissus de ces végétaux combiné avec des acides organiques; aussi rencontre-t-on toujours du carbonate de potasse dans les cendres provenant de la combustion des différents bois.

Les animaux empruntent la potasse aux végétaux qui servent à leur alimentation, et en quantité assez considérable pour qu'aujourd'hui on obtienne industriellement du carbonate de potasse très-pur par le lavage à froid des laines en suint.

Enfin l'azotate de potasse se produit constamment à la surface des terres arables, surtout dans les pays chauds (Inde, Égypte).

Propriétés. — Le potassium est solide à la température ordinaire et possède l'éclat métallique; fondu dans l'huile de naphte, il est aussi blanc que l'argent; mais lorsqu'on l'expose à l'air, il se ternit rapidement et prend une couleur d'un gris bleuâtre; il est mou comme la cire, et peut se pétrir entre les doigts; cette expérience ne doit être faite que sous l'huile de naphte, parce qu'à l'air le potassium pourrait s'enflammer, même à la température ordinaire. La densité du potassium à la température de 15° est 0,865; elle est donc plus faible que celle de l'eau.

Le potassium est, après le mercure, le plus fusible de tous les métaux: il entre en fusion à 62°,5, il est volatil à la température rouge; on peut le volatiliser dans un tube de verre à la chaleur de la lampe à alcool; on reconnaît alors que sa vapeur est verte. Cette expérience doit être faite dans une atmosphère d'azote, afin d'éviter l'oxydation du métal.

Le potassium jouit d'une grande affinité pour l'oxygène. Il est le seul métal qui s'oxyde à froid dans l'air sec; lorsqu'on élève sa température, qu'on le touche, par exemple, avec une tige de fer rouge, il brûle avec vivacité, et se transforme en protoxyde et peroxyde de potassium.

Sa facile altérabilité à l'air oblige à le conserver dans une huile formée exclusivement, comme l'huile de naphte ou le pétrole, de carbone et d'hydrogène.

Il décompose l'eau à la température ordinaire et s'empare de son oxygène; ainsi, lorsqu'on jette un globule de potassium dans un vase rempli d'eau (fig. 6), on le voit tourner sur lui-même avec rapidité, et devenir incandescent; il se combine alors avec l'oxygène de l'eau, pour former de la potasse qui reste en dissolution, tandis que l'hydrogène de l'eau devient libre: $K + 2HO = KO, HO + H$.

L'action du potassium sur l'eau développant une température très-élevée, l'hydrogène s'enflamme au contact de l'air et reproduit de l'eau. De plus une petite partie de potassium se volatilise; c'est cette vapeur qui donne à la flamme de l'hydrogène la couleur violacée qu'elle possède.

Nous ferons remarquer en outre que dans cette expérience c'est l'hydrogène en se dégageant qui déplace le globule de potassium et le fait mouvoir à la surface de l'eau. Enfin, quand tout le potassium est oxydé, la flamme disparaît, et le globule incandescent de

potasse, se refroidissant bientôt, arrive à toucher l'eau; mais à ce moment, la chaleur propre du globule jointe à la chaleur qui se dégage dans la combinaison de la potasse avec l'eau, détermine une vaporisation brusque qui lance de tous côtés des gouttelettes de



Fig. 5.

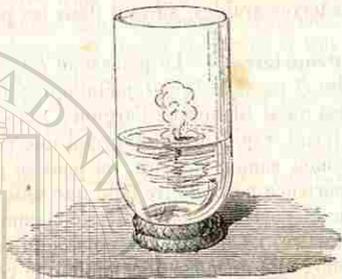


Fig. 6.

liquide et des fragments de potasse, en produisant une petite explosion. C'est pour ne pas être blessé par ces projections que l'on emploie pour faire cette expérience une cloche à bords élevés.

Pour constater la production de l'hydrogène dans l'expérience précédente, on introduit une petite quantité d'eau dans un tube rempli de mercure, et l'on y fait passer un globule de potassium (fig. 5). Dès que ce métal est en contact avec l'eau, la réaction se détermine; l'hydrogène en se dégageant déprime la colonne de mercure contenue dans le tube, et en quelques instants le tube se trouve rempli d'hydrogène.

Le potassium a aussi une grande affinité pour le chlore; il s'enflamme lorsqu'on l'introduit dans ce gaz, et forme du chlorure de potassium.

L'affinité du potassium pour l'oxygène et pour le chlore est souvent utilisée pour enlever l'oxygène ou le chlore à un grand nombre de composés; elle a permis d'isoler plusieurs corps simples, tels que le silicium, le bore, l'aluminium, le magnésium, etc.

Le potassium se combine avec la plupart des métalloïdes.

Préparation. — Davy isola le potassium, en 1807, en soumettant l'hydrate de potasse à l'action d'une forte pile. Dans un fragment de potasse hydratée, il creusa une cavité qu'il remplit de mercure; puis il le plaça sur une plaque métallique qu'il fit communiquer avec le pôle positif d'une pile de 150 couples, tandis que le pôle négatif de la pile plongeait dans le mercure.

La potasse hydratée fut décomposée sous l'influence du courant électrique; l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène de l'eau se rendirent

au pôle positif, tandis que le potassium et l'hydrogène se portèrent au pôle négatif.

Le potassium, trouvant du mercure au pôle négatif, forma avec ce dernier métal un amalgame; en soumettant cet amalgame à la distillation dans une petite cornue de verre, le mercure se volatilisa et le potassium resta dans la cornue à l'état de pureté.

Cette expérience ne donne jamais que de petites quantités de potassium: on peut obtenir plus facilement ce métal en réduisant l'hydrate de potasse par le fer, ou en décomposant le carbonate de potasse au moyen du charbon.

Nous décrirons d'abord le mode de préparation du potassium au moyen de l'hydrate de potasse et du fer, que l'on doit à Gay-Lussac et Thénard (fig. 7.)

On recourbe un canon de fusil *cab* comme le représente la

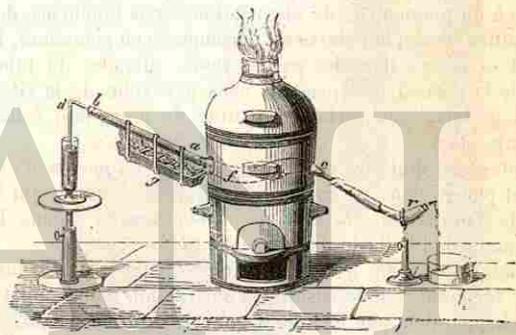


Fig. 7.

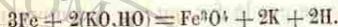
figure, et on le recouvre, dans la partie *ca*, d'une couche d'un lut d'argile réfractaire.

On le remplit de *c* en *a*, de tournure de fer bien découpée; on le place dans un fourneau à réverbère, et l'on met dans la partie *ab* des fragments d'hydrate de potasse; à l'extrémité *b* est adapté un tube de verre *d* qui plonge dans le mercure, et l'on fait communiquer l'extrémité *e* avec un récipient de cuivre *r* formé de deux pièces qui s'élargissent et entrent l'une dans l'autre.

Ce récipient porté à son extrémité un tube de verre destiné à laisser dégager les gaz. Comme l'opération exige une température très-élevée, on fait arriver la tuyère d'un bon soufflet dans le cendrier du fourneau.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on chauffe au rouge blanc la partie *ca* du canon de fusil, en mettant d'abord de *a* en *b* un linge mouillé, afin d'éviter la fusion de la potasse. Quand la tem-

pérature a atteint le degré convenable, on enlève le linge mouillé et on place quelques charbons sur la grille *g*. L'hydrate de potasse entre en fusion, s'écoule dans la partie *ca*, y rencontre la tournure de fer portée au rouge, et se décompose. Il se dégage de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau de l'hydrate de potasse; le fer absorbe l'oxygène de l'eau et de l'oxyde de potassium, tandis que le potassium mis en liberté se volatilise et se condense dans le récipient :



Du moins telle est la réaction qui fut admise pendant longtemps, mais M. H. Sainte-Claire Deville, ayant observé que le passage de l'hydrate de potasse dans la partie chaude du tube devait être très-rapide pour que l'opération marchât bien, et de plus que la tournure de fer employée était à peine altérée, assimila cette décomposition à un phénomène de dissociation : sous l'influence de cette température élevée, la potasse est décomposée en potassium, hydrogène et oxygène; dans les parties moins chaudes du tube, une partie de la potasse se reproduit, mais par suite de la vitesse du courant gazeux, une certaine quantité de potassium échappe à la recombinaison.

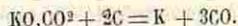
Le potassium doit être retiré du récipient au moyen d'une tige de fer et plongé dans un carbure d'hydrogène liquide, qui le préserve de l'oxydation. On emploie ordinairement comme liquide préservateur de l'huile de naphte ou de pétrole rectifiée.

Pendant l'opération, les gaz doivent se dégager par le tube que porte le récipient. S'il se faisait une obstruction dans l'appareil, les gaz s'échapperaient par le tube *d* qui sert de tube de sûreté.

Ce procédé est d'une application très-pénible; de plus il donne un rendement assez faible.

Nous décrivons maintenant un autre procédé, qui est dû à M. Brünner, et qui fournit une plus grande quantité de potassium.

Il consiste à décomposer, dans un vase de fer, le carbonate de potasse par le charbon, qui réduit complètement la potasse à une température très-élevée, et transforme l'acide carbonique du carbonate en oxyde de carbone. Le potassium distille et se condense dans un récipient refroidi.



La cornue de fer est recouverte d'un lut réfractaire, ou mieux de borax fondu; elle est placée sur deux barres de fer horizontales dans un fourneau à vent (*fig. 8*), muni d'une cheminée *G* ayant un fort tirage, et construit en briques très-réfractaires; on le charge par la partie supérieure, en *P*, d'abord avec du charbon de bois, puis avec un mélange de charbon et de coke.

On introduit dans la bouteille de fer forgé *A*, qu'on choisit parmi celles qui servent à transporter le mercure, 500 grammes d'un mélange de 1 partie de charbon et de 4 parties de carbonate de

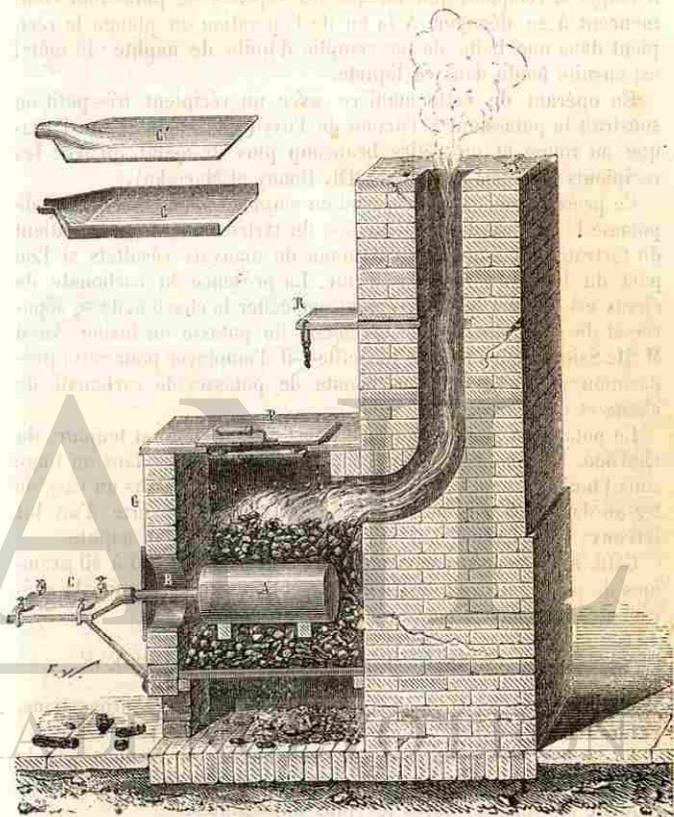


Fig. 8.

potasse qu'on obtient par la calcination du bitartrate de potasse. On visse au col de cette cornue un canon de fusil *B* de 30 centimètres de longueur, qui communique avec un récipient *C* formé de deux plaques de fer réunies par des vis de pression. La plaque inférieure porte un rebord peu élevé offrant une échancrure dans sa partie antérieure; les deux plaques assemblées con-

stituent une boîte plate présentant un petit orifice qui suffit pour le dégagement des gaz.

On commence par chauffer fortement la cornue de fer et on n'adapte le récipient que lorsque les vapeurs de potassium commencent à se dégager. A la fin de l'opération on plonge le récipient dans une boîte de fer remplie d'huile de naphte : le métal est ensuite fondu dans ce liquide.

En opérant de cette manière avec un récipient très-petit on soustrait le potassium à l'action de l'oxyde de carbone qui l'attaque au rouge et on retire beaucoup plus de métal qu'avec les récipients autrefois employés (MM. Donny et Mareska).

Ce procédé réussit bien quand on emploie comme carbonate de potasse le produit de la calcination du tartre brut, lequel contient du tartrate de chaux; mais il donne de mauvais résultats si l'on part du bitartrate de potasse pur. La présence du carbonate de chaux est en effet nécessaire pour empêcher le charbon de se séparer et de venir surnager le carbonate de potasse en fusion. Aussi M. H. Sainte-Claire Deville conseille-t-il d'employer pour cette préparation un mélange de carbonate de potasse, de carbonate de chaux et de charbon.

Le potassium ainsi obtenu n'est pas pur; il contient toujours du charbon. Pour le purifier, on commence par le filtrer dans un linge sous l'huile de naphte chauffée; puis on le distille dans un vase de fer ou dans une cornue de verre réfractaire recouverte d'un lut terreux; les vapeurs sont condensées dans l'huile de naphte.

Cette opération dure environ trois heures et donne 30 à 40 grammes de potassium; elle est d'une exécution plus facile que la précédente, mais elle donne un métal moins pur.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le potassium se combine avec l'oxygène en deux proportions, et forme deux oxydes qui ont pour formules : KO — KO^2 .

Le peroxyde de potassium est sans intérêt; il n'en est pas de même de l'oxyde KO , qui à l'état d'hydrate, constitue la potasse laquelle est une des bases les plus importantes.

Protoxyde de potassium. — Potasse. KO .

Équivalent = 47,11.

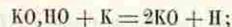
La potasse ou protoxyde de potassium existe à l'état anhydre et à l'état hydraté.

La *potasse anhydre* s'obtient :

1° En combinant directement un équivalent de potassium, 39,11, avec 8 d'oxygène;

2° En faisant chauffer 1 équivalent d'hydrate de potasse avec

1 équivalent de potassium; il se produit alors 2 équivalents de potasse anhydre, et il se dégage de l'hydrogène :



3° En chauffant fortement l'azotate de potasse, qui se transforme d'abord en peroxyde de potassium, ensuite en oxygène et en potasse anhydre.

Ce corps a une grande affinité pour l'eau; il absorbe l'humidité de l'air en dégageant beaucoup de chaleur; il forme ainsi de l'hydrate de potasse dont nous allons examiner les principales propriétés.

Hydrate de potasse. KO,HO .

Équiv. = 56,11.

Propriétés. — La potasse hydratée, appelée ordinairement *potasse caustique*, est blanche, caustique, très-alkaline, onctueuse au toucher; elle attaque la peau et la plupart des substances animales en développant une odeur particulière qui est celle de la lessive. Elle est employée sous le nom de pierre à cautère, à ronger les chairs.

La potasse entre en fusion au-dessous du rouge, et se volatilise ensuite en produisant des vapeurs blanches.

L'hydrate de potasse jouit d'une grande affinité pour l'eau; exposé à l'air, il en attire l'humidité, et tombe en déliquescence. En même temps il absorbe l'acide carbonique de l'air et se transforme peu à peu en carbonate de potasse.

Il se combine avec l'eau en produisant un dégagement de chaleur; il se forme ainsi un nouvel hydrate qui a pour formule $KO,5HO$ et qui peut cristalliser facilement.

L'hydrate de potasse cristallisé ne développe pas de chaleur en se dissolvant dans l'eau; il produit au contraire du froid, surtout lorsqu'on le mélange avec de la neige.

Les hydrates précédents sont ramenés par la chaleur rouge à l'état de potasse monohydratée KO, HO .

On trouve souvent dans le commerce de la potasse solide qui contient jusqu'à 50 pour 100 de son poids d'eau; pour déterminer la proportion d'eau que renferme cet hydrate, il suffit de le fondre au rouge sombre dans un creuset d'argent; l'excès d'eau se dégage, et la perte de poids indique approximativement la quantité d'eau contenue dans la potasse en plus du dernier équivalent.

On constate la présence du dernier équivalent d'eau que la chaleur ne peut dégager, en chauffant la potasse avec des acides anhydres, tels que les acides borique, silicique, carbonique, qui forment des sels de potasse anhydres et éliminent l'équivalent d'eau.

La potasse dissout l'alumine et la silice, attaque le verre et la

stituent une boîte plate présentant un petit orifice qui suffit pour le dégagement des gaz.

On commence par chauffer fortement la cornue de fer et on n'adapte le récipient que lorsque les vapeurs de potassium commencent à se dégager. A la fin de l'opération on plonge le récipient dans une boîte de fer remplie d'huile de naphte : le métal est ensuite fondu dans ce liquide.

En opérant de cette manière avec un récipient très-petit on soustrait le potassium à l'action de l'oxyde de carbone qui l'attaque au rouge et on retire beaucoup plus de métal qu'avec les récipients autrefois employés (MM. Donny et Mareska).

Ce procédé réussit bien quand on emploie comme carbonate de potasse le produit de la calcination du tartre brut, lequel contient du tartrate de chaux; mais il donne de mauvais résultats si l'on part du bitartrate de potasse pur. La présence du carbonate de chaux est en effet nécessaire pour empêcher le charbon de se séparer et de venir surnager le carbonate de potasse en fusion. Aussi M. H. Sainte-Claire Deville conseille-t-il d'employer pour cette préparation un mélange de carbonate de potasse, de carbonate de chaux et de charbon.

Le potassium ainsi obtenu n'est pas pur; il contient toujours du charbon. Pour le purifier, on commence par le filtrer dans un linge sous l'huile de naphte chauffée; puis on le distille dans un vase de fer ou dans une cornue de verre réfractaire recouverte d'un lut terreux; les vapeurs sont condensées dans l'huile de naphte.

Cette opération dure environ trois heures et donne 30 à 40 grammes de potassium; elle est d'une exécution plus facile que la précédente, mais elle donne un métal moins pur.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le potassium se combine avec l'oxygène en deux proportions, et forme deux oxydes qui ont pour formules : KO — KO^2 .

Le peroxyde de potassium est sans intérêt; il n'en est pas de même de l'oxyde KO , qui à l'état d'hydrate, constitue la potasse laquelle est une des bases les plus importantes.

Protoxyde de potassium. — Potasse. KO .

Équivalent = 47,11.

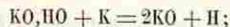
La potasse ou protoxyde de potassium existe à l'état anhydre et à l'état hydraté.

La *potasse anhydre* s'obtient :

1° En combinant directement un équivalent de potassium, 39,11, avec 8 d'oxygène;

2° En faisant chauffer 1 équivalent d'hydrate de potasse avec

1 équivalent de potassium; il se produit alors 2 équivalents de potasse anhydre, et il se dégage de l'hydrogène :



3° En chauffant fortement l'azotate de potasse, qui se transforme d'abord en peroxyde de potassium, ensuite en oxygène et en potasse anhydre.

Ce corps a une grande affinité pour l'eau; il absorbe l'humidité de l'air en dégageant beaucoup de chaleur; il forme ainsi de l'hydrate de potasse dont nous allons examiner les principales propriétés.

Hydrate de potasse. KO,HO .

Équiv. = 56,11.

Propriétés. — La potasse hydratée, appelée ordinairement *potasse caustique*, est blanche, caustique, très-alkaline, onctueuse au toucher; elle attaque la peau et la plupart des substances animales en développant une odeur particulière qui est celle de la lessive. Elle est employée sous le nom de pierre à cautère, à ronger les chairs.

La potasse entre en fusion au-dessous du rouge, et se volatilise ensuite en produisant des vapeurs blanches.

L'hydrate de potasse jouit d'une grande affinité pour l'eau; exposé à l'air, il en attire l'humidité, et tombe en déliquescence. En même temps il absorbe l'acide carbonique de l'air et se transforme peu à peu en carbonate de potasse.

Il se combine avec l'eau en produisant un dégagement de chaleur; il se forme ainsi un nouvel hydrate qui a pour formule $KO,5HO$ et qui peut cristalliser facilement.

L'hydrate de potasse cristallisé ne développe pas de chaleur en se dissolvant dans l'eau; il produit au contraire du froid, surtout lorsqu'on le mélange avec de la neige.

Les hydrates précédents sont ramenés par la chaleur rouge à l'état de potasse monohydratée KO, HO .

On trouve souvent dans le commerce de la potasse solide qui contient jusqu'à 50 pour 100 de son poids d'eau; pour déterminer la proportion d'eau que renferme cet hydrate, il suffit de le fondre au rouge sombre dans un creuset d'argent; l'excès d'eau se dégage, et la perte de poids indique approximativement la quantité d'eau contenue dans la potasse en plus du dernier équivalent.

On constate la présence du dernier équivalent d'eau que la chaleur ne peut dégager, en chauffant la potasse avec des acides anhydres, tels que les acides borique, silicique, carbonique, qui forment des sels de potasse anhydres et éliminent l'équivalent d'eau.

La potasse dissout l'alumine et la silice, attaque le verre et la

porcelaine; aussi ne faut-il jamais concentrer la potasse dans des vases de verre ou de porcelaine; cette opération doit être faite dans des capsules d'argent.

L'oxygène est absorbé par la potasse en fusion, et produit du peroxyde de potassium, qui contient toujours un excès de potasse.

On retire la potasse du carbonate de potasse en le soumettant à l'action de l'hydrate de chaux, qui décompose le carbonate de potasse, à cause de l'insolubilité du carbonate de chaux et il reste de la potasse libre. On fait dissoudre ordinairement une partie de carbonate de potasse dans 10 à 12 parties d'eau, on introduit cette dissolution dans un vase de fer, on la porte à l'ébullition et l'on y ajoute une bouillie liquide d'hydrate de chaux; le carbonate de potasse exige pour sa décomposition à peu près son propre poids de chaux.

On doit ajouter la chaux avec assez de lenteur pour ne pas arrêter l'ébullition, qui facilite le dépôt du carbonate de chaux. De plus, on remplace l'eau, au fur et à mesure qu'elle s'évapore, pour maintenir toujours la dissolution suffisamment étendue.

Pour s'assurer que le carbonate de potasse a été complètement décomposé, on prend avec une pipette une certaine quantité de la liqueur qu'on laisse reposer; on ajoute de l'acide azotique à la liqueur décantée; elle ne doit plus faire effervescence lorsque tout le carbonate de potasse a été décomposé, et surtout elle ne doit plus précipiter l'eau de chaux.

La quantité d'eau à employer dans la préparation de la potasse doit être déterminée avec soin. Les meilleures proportions sont 7 parties d'eau pour 1 partie de carbonate de potasse. Si l'on n'employait que 4 parties d'eau, la chaux n'enlèverait pas une trace d'acide carbonique au carbonate de potasse; dans des liqueurs concentrées, c'est la potasse, au contraire, qui décompose le carbonate de chaux (Liebig).

Dès que la décomposition du carbonate est opérée, on laisse refroidir la liqueur à l'abri de l'air, on la décante lorsqu'elle est claire, et on l'évapore dans une bassine de fonte ou mieux d'argent. Lorsque l'hydrate de potasse est en fusion, on le coule sur une plaque de fonte, où il se solidifie. La masse, concassée de suite, doit être renfermée dans des flacons bien secs que l'on bouche hermétiquement.

Si le carbonate de potasse employé dans cette préparation est pur, la potasse que l'on en retire est également pure; du moins, elle ne peut contenir qu'une très-petite quantité de carbonate de potasse produite pendant l'évaporation, aux dépens de l'acide carbonique de l'air. Mais si l'on a employé du carbonate de potasse du commerce, la potasse contient toujours des chlorures, des sulfates, des carbonates: on la nomme *potasse à la chaux*.

Pour la purifier, on a recours à l'alcool, qui ne dissout que la potasse hydratée sans dissoudre les sels étrangers.

On prépare la potasse pure en évaporant la potasse à la chaux jusqu'à consistance de miel; on y ajoute une quantité d'alcool à 33° qui représente environ 1/3 du poids primitif de la potasse: on remue le mélange, on le fait bouillir pendant quelques minutes et on l'introduit dans un flacon bouché à l'émeri.

La liqueur, abandonnée au repos, se divise en trois couches: la couche inférieure est formée de sulfate de potasse et de chaux anhydres; au-dessus se trouve une dissolution aqueuse de sulfate, de carbonate et de chlorure potassiques; la couche supérieure est une dissolution alcoolique de potasse. On décante cette dernière dissolution, on la soumet à la distillation pour retirer les deux tiers environ de l'alcool qu'elle contient, et on l'évapore ensuite rapidement dans une capsule d'argent.

La potasse ainsi préparée se nomme *potasse à l'alcool*; elle est presque pure et ne contient ordinairement que des traces de chlorure.

Usages de la potasse. — La potasse hydratée est un réactif précieux; elle sert à la préparation d'un grand nombre d'oxydes. Elle est employée pour attaquer par voie sèche les silicates et les rendre solubles dans les acides. On l'emploie dans la fabrication des savons, etc.

Caractères distinctifs des sels de potasse.

Les précipités que forment les sels de potasse avec les différents réactifs sont tous solubles dans une grande quantité d'eau; aussi doit-on toujours essayer l'action des réactifs sur les sels de potasse en opérant sur des liqueurs concentrées.

Les sels de potasse se reconnaissent au moyen des réactifs suivants:

Acide tartrique. — Précipité blanc, cristallin, de bitartrate de potasse (crème de tartre), si l'acide tartrique est employé en excès et en dissolution concentrée.

Acides chlorique et perchlorique. — Précipité blanc cristallin.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc gélatineux.

Acide picrique. — Précipité jaune cristallin.

Sulfate d'alumine. — Précipité blanc formé de petits cristaux octaédriques d'alun.

Bichlorure de platine. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

Au chalumeau, les sels de potasse, et principalement le chlorure, l'azotate, le carbonate, colorent la flamme en violet très-pale.

Les sels de potasse ne forment pas de précipités dans les disso-

lutions des carbonates alcalins, des sulfures et du cyanoferrure de potassium.

Chlorure de potassium. KCl.

Équiv. = 74,61.

Le chlorure de potassium cristallise en cubes incolores et transparents qui sont toujours anhydres. Exposé à la température du rouge, il entre en fusion et se volatilise ensuite.

Sa saveur est salée et amère. La solubilité du chlorure de potassium dans l'eau augmente proportionnellement à la température : 100 parties d'eau à la température de 0° dissolvent 19,2 de chlorure de potassium. La même quantité d'eau à la température de 100°,6 en dissout 59,3.

Le chlorure de potassium produit, quand on le dissout dans l'eau, un abaissement de température assez considérable.

On peut en faire un mélange réfrigérant. En effet, 50 gr. de ce sel placés dans un vase en verre avec 200 gr. d'eau, produisent un abaissement de température de 11°,5 ; et comme le chlorure de sodium ne donne dans les mêmes conditions qu'un abaissement de 1°,9, cette différence permet, à l'aide d'un thermomètre, de déterminer d'une manière suffisamment exacte la proportion dans laquelle ces deux sels sont mélangés (Gay-Lussac).

Préparation. — Etat naturel. — On extrait depuis quelques années de grandes quantités de chlorure de potassium d'un minéral (la carnallite) qui constitue de puissants gisements près de Strassfurt, en Prusse. Ce minéral est formé principalement de chlorures de potassium, de sodium, de magnésium et de sulfate de magnésium. On dissout le produit, puis on fait cristalliser ; le chlorure de potassium se dépose, entraînant avec lui un peu de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium. Ce dernier sel est enlevé par des lavages à l'eau froide.

En France, on obtient du chlorure de potassium dans plusieurs opérations industrielles, notamment dans le traitement des vinasses de betteraves, des cendres de varechs et des eaux-mères des marais salants.

Les vinasses sont des liquides qui restent comme résidus de la distillation des mélasses de betteraves soumises à la fermentation. Ces vinasses sont évaporées, puis calcinées dans des fours, afin de transformer en carbonates les sels de soude et de potasse à acides organiques, et de brûler les autres composés organiques qu'elles renferment. On obtient ainsi un mélange de chlorure de potassium, de carbonates de soude et de potasse et de sulfate de potasse ; ce mélange dissous dans l'eau et concentré jusqu'à 42° Baumé dépose par le refroidissement d'abord du sulfate de potasse,

que l'on sépare, puis du chlorure de potassium. Les eaux-mères concentrées jusqu'à 50° donneront ensuite des cristaux de carbonate double de soude et de potasse ; enfin le résidu est du carbonate de potasse.

Le produit de l'incinération des varechs, que l'on connaît sous le nom de *soude de varechs*, est principalement formé de chlorures de sodium et de potassium et de sulfate de potasse. Ce produit, traité par une petite quantité d'eau, abandonne les chlorures ainsi qu'une petite proportion de bromure et d'iode qu'il renferme ; le sulfate de potasse, moins soluble, reste comme résidu, avec les composés insolubles. La solution ainsi obtenue est soumise à l'ébullition dans une chaudière et concentrée : le chlorure de sodium, qui n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid, se dépose pendant cette concentration, et il est recueilli au fur et à mesure. Lorsque le chlorure de sodium a été ainsi séparé, on laisse refroidir la solution, qui laisse cristalliser alors le chlorure de potassium. Quant aux eaux-mères, ce sont elles qui servent à l'extraction du brome et de l'iode. (Voy. 1^{re} partie, p. 160.)

On retire encore du chlorure de potassium des eaux-mères des marais salants. Ces eaux-mères, qui renferment du sulfate de magnésium et des chlorures de sodium et de potassium, étaient autrefois lorsqu'elles commençaient à déposer du sulfate de magnésium ; aujourd'hui, on peut les utiliser en les soumettant à un mode de traitement indiqué par M. Balard. Le sulfate de soude étant peu soluble à basse température, lorsqu'on soumet les eaux à un froid de — 18°, il s'établit entre le chlorure de sodium et le sulfate de magnésium une double décomposition qui donne naissance à du chlorure de magnésium et à du sulfate de soude, qui se précipite. Quand on a recueilli ce dernier sel, on amène les eaux-mères dans des chaudières, où elles sont concentrées à la température de l'ébullition ; pendant cette concentration, le chlorure de sodium se dépose. Le chlorure une fois séparé, on laisse refroidir la solution qui abandonne des cristaux de chlorure double de potassium et de magnésium, lesquels, traités par la moitié de leur poids d'eau froide, laissent du chlorure de potassium sensiblement pur.

Usages. — Le chlorure de potassium a une grande importance aujourd'hui, car c'est à son aide que l'on prépare industriellement l'azotate de potasse au moyen des azotates de soude, de chaux et de magnésium que nous fournit la nature, ainsi que le chlorate de potasse. On peut encore, au moyen du chlorure de potassium, obtenir le sulfate de potasse et le carbonate de potasse, par des procédés calqués sur ceux qui servent à préparer le sulfate de soude et le carbonate de soude avec le sel marin.

Bromure de potassium. BrK.

Équivalent = 119, 41.

Le bromure de potassium est incolore, très-soluble dans l'eau, mais plus soluble à chaud qu'à froid; il cristallise, comme le chlorure de potassium, en cubes anhydres. Ses cristaux décrépitent quand on les chauffe, et entrent ensuite en fusion sans se décomposer.

En se dissolvant dans l'eau, il produit aussi un abaissement sensible de température.

On prépare le bromure de potassium en dissolvant le brome dans la potasse. Il se forme du bromure et du bromate de potasse : la liqueur est évaporée à sec, et le résidu calciné jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'oxygène : cette calcination transforme le bromate en bromure.

Iodure de potassium. IK.

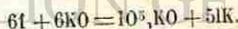
Équivalent = 166,41.

Ce corps cristallise en cubes incolores; sa saveur est salée et âcre.

Il est décomposé par le chlore comme tous les autres iodures, en laissant déposer de l'iode qu'on peut reconnaître facilement à la propriété que possède ce métalloïde de colorer l'amidon en bleu foncé, ou le sulfure de carbone en rose ou en violet. Un excès de chlore, en présence de l'eau, fait disparaître le dépôt d'iode, l'eau est décomposée, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique.

L'iodure de potassium est très-soluble dans l'eau : 100^{gr} d'eau à 18° en dissolvent 143^{gr}, avec abaissement de température. L'alcool peut aussi dissoudre l'iodure de potassium, mais en proportion beaucoup moindre que l'eau.

Préparation. — L'iodure de potassium existe dans les varechs. Il se prépare ordinairement en dissolvant l'iode dans la potasse. Il se forme ainsi un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse.



La dissolution de ces deux sels est évaporée à siccité, et le résidu est chauffé à une température rouge, qui décompose l'iodate en oxygène et en iodure de potassium. Pour empêcher que le résidu ne contienne de la potasse libre et ne laisse dégager de l'iode, on peut ajouter un peu de charbon au mélange d'iodure et d'iodate; on reprend le résidu par de l'eau ou mieux par de l'alcool à 90° centésimaux, qui dissout l'iodure; on filtre ensuite la dissolution avant de l'évaporer.

Usages. — L'iodure de potassium, appelé autrefois *hydriodate de potasse*, est employé en médecine, particulièrement dans le traitement du goitre et des maladies scrofuleuses. Il sert aussi en photographie.

Cyanure de potassium. CyK.

Équivalent = 65,41.

Le cyanure de potassium est une des substances es plus vénéneuses que l'on connaisse. Il cristallise en cubes, comme le chlorure de potassium avec lequel il est isomorphe; ses cristaux sont toujours anhydres.

Le cyanure de potassium répand à l'air une légère odeur prussique, due à la décomposition lente que l'humidité et l'acide carbonique de l'air lui font éprouver. Il supporte une température rouge sans se décomposer, et peut éprouver la fusion ignée. Cependant, sous l'influence d'une chaleur blanche longtemps soutenue, le cyanure de potassium laisse dégager de l'azote et se décompose. Le résidu de cette calcination paraît être un carbure de potassium; il produit en effet avec l'eau un dégagement d'hydrogène et de la potasse caustique.

Le cyanure de potassium possède une réaction fortement alcaline. Il est très-soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool anhydre : aussi ce dernier liquide précipite-t-il le cyanure de potassium d'une dissolution aqueuse concentrée. L'alcool à 78 centièmes en dissout une petite quantité, et sa faculté dissolvante augmente à mesure qu'on l'étend d'eau.

La dissolution aqueuse de cyanure de potassium, abandonnée à elle-même dans un vase ouvert, se décompose peu à peu, laisse dégager de l'acide cyanhydrique, et finit par se convertir complètement en carbonate de potasse $KCy + HO + CO^2 = CyH + CO^2, KO$. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, elle se change lentement en ammoniacque et en formiate de potasse : $KC^2Az + 4HO = AzH^3 + C^2HO^2, KO$ (Pelouze).

Le cyanure de potassium, soumis à l'influence des corps oxydants, se transforme en cyanate de potasse, $KCy + 2PbO = CyO, KO + 2Pb$.

Il réduit par la voie sèche un grand nombre d'oxydes métalliques; c'est un des agents de réduction les plus puissants que possède la chimie.

Le cyanure de potassium peut dissoudre la plupart des oxydes et des cyanures métalliques en formant des cyanures doubles. Cette propriété est utilisée pour l'application des métaux par voie électrochimique.

Le cyanure de potassium est quelquefois employé en médecine, au lieu d'acide cyanhydrique. Ses propriétés toxiques en font un

médicament très-actif, qu'on doit toujours employer avec prudence.

Préparation. — Le cyanure de potassium s'obtient en calcinant au rouge le cyanoferrure de potassium. La réaction peut être représentée ainsi : $K^2Cy^2Fe = 2CyK + FeC^2 + Az$. Tantôt le cyanure de potassium qui se forme dans cette décomposition est disséminé dans la masse de carbure de fer FeC^2 produit par la décomposition du cyanoferrure; tantôt il se réunit au fond du creuset, où on le trouve, après le refroidissement, sous la forme d'une masse blanche cristallisée. Lorsque le cyanure de potassium est mélangé au carbure de fer, on traite la masse par l'eau, qui dissout le cyanure alcalin, et laisse le carbure de fer insoluble; la liqueur est alors évaporée à sec.

On a proposé, pour éviter de perdre le cyanogène uni au fer dans le cyanoferrure de potassium, de calciner ce composé avec du carbonate de potasse. On peut fondre dans un creuset couvert un mélange de 8 parties de cyanoferrure de potassium, 3 parties de tartre grillé et 1 partie de charbon. La matière, refroidie et traitée par l'eau, cède à ce liquide une quantité considérable de cyanure de potassium. L'addition du charbon a pour but d'empêcher la formation du cyanate de potasse.

On obtient encore le cyanure de potassium en calcinant avec du carbonate de potasse des matières organiques azotées, telles que des déchets de cuirs.

Enfin, on le prépare à Newcastle, en faisant passer l'azote de l'air sur du charbon de bois imprégné de potasse et chauffé au rouge.

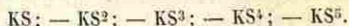
Sulfocyanure de potassium. KS, CyS .

Ce sel cristallise en prismes anhydres, déliquescents, qui se dissolvent dans l'eau avec abaissement de température. C'est un réactif précieux pour reconnaître des traces d'un sel de sesquioxyde de fer, avec lequel il donne une belle coloration rouge.

On l'obtient en chauffant un mélange de 46 parties de cyanoferrure de potassium avec 17 parties de carbonate de potasse et 32 parties de soufre jusqu'à fusion pâteuse; on mélange intimement avec une tige de fer et on laisse refroidir. On traite par l'alcool bouillant la masse concassée, on filtre et on évapore.

Sulfures de potassium.

Le potassium peut, en s'unissant au soufre, former les composés suivants :



Le protosulfure KS en dissolution est incolore, sa saveur est

alcaline. Exposée à l'air, elle en absorbe peu à peu l'oxygène et se colore en jaune par suite de la formation de potasse et de sulfures plus sulfurés. Elle joue le rôle de sulfobase, et dissout les sulfures acides, comme les sulfures d'or, d'étain ou d'antimoine, en formant des sulfosels solubles et cristallisables.

Il se combine avec l'acide sulfhydrique, et donne un sulfhydrate de sulfure de potassium, HS, KS : les caractères généraux des sulfures et des sulhydrates de sulfures et leurs modes de préparation, qui ont été donnés précédemment, sont applicables aux combinaisons du soufre et du potassium, et nous dispensent de décrire en particulier ces différents composés. Le monosulfure de potassium KS et le sulfhydrate de sulfure HS, KS sont employés comme réactifs.

Un équivalent de protosulfure de potassium, chauffé avec 1, 2, 3, ou 4 équivalents de soufre, donne les différents sulfures de potassium.

Le pentasulfure de potassium KS^5 peut être obtenu en chauffant au rouge sombre du monosulfure de potassium avec un excès de soufre.

Ce sulfure est solide; sa couleur est brune; il est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il absorbe l'oxygène de l'air, et se transforme en hyposulfite en donnant un dépôt de soufre. C'est ce polysulfure qui entre dans la composition du *foie de soufre* employé en médecine, pour préparer les bains de Bâgéens artificiels.

Pyrophore de Gay-Lussac.

Lorsqu'on décompose le sulfate de potasse par un excès considérable de charbon divisé, on obtient une substance noire d'une excessive combustibilité, que l'on nomme *pyrophore de Gay-Lussac*.

Pour le préparer, on mêle intimement 27,3 parties de sulfate neutre de potasse avec 15 parties de noir de fumée préalablement calciné. On introduit ce mélange dans une cornue de grès à laquelle on adapte un tube recourbé ayant une branche verticale longue de plus de 80 centimètres; l'extrémité de ce tube plonge dans un verre à demi rempli de mercure. La cornue est exposée à une température qu'on élève graduellement jusqu'au rouge vif. Il se dégage des gaz formés d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. On juge que l'opération est terminée, quand ces gaz cessent de se dégager, malgré l'intensité de la chaleur. La cornue étant alors abandonnée dans le tube et se refroidit lentement, le mercure remonte dans le tube et s'y maintient stationnaire. Lorsque la cornue est tout à fait refroidie, on introduit le pyrophore dans un flacon bien sec en y faisant entrer le col de la cornue. On bouche rapidement le flacon avec un bouchon de liège fermant hermétiquement.

Le corps ainsi préparé est très-pyrophorique. La plus petite quantité projetée dans l'air y brûle avec un éclat extraordinaire. Cette combustibilité est telle qu'on pourrait être tenté de l'attribuer à du potassium disséminé dans la masse charbonneuse; mais le pyrophore traité par l'eau ne dégage pas d'hydrogène, ce qui prouve qu'il ne contient pas de potassium libre. On doit le considérer comme un mélange intime de polysulfure et de monosulfure de potassium, et de charbon; sa grande combustibilité est due à la température élevée que produit le sulfure de potassium en s'oxydant à l'air; de plus, la masse, qui est légère et poreuse, condense de l'air; sa température s'élève bientôt assez pour que le charbon très-divisé qu'elle renferme s'enflamme avec vivacité; le seul gaz qui se produise dans cette combustion est l'acide carbonique; le sulfure de potassium absorbe l'oxygène et régénère du sulfate de potasse.

Pyrophore de Homberg.

On obtient encore une substance pyrophorique en calcinant 75 grammes d'alun de potasse desséché avec 4 grammes de noir de fumée ou avec un excès de sucre, d'amidon, etc. Ce pyrophore est loin d'être aussi combustible que le précédent. On doit le considérer comme formé de sulfure de potassium, d'alumine et de charbon. Il produit en brûlant non-seulement de l'acide carbonique, mais encore de l'acide sulfureux, dont la formation est facile à expliquer, puisque, à une température élevée, l'alumine ne peut s'unir à l'acide sulfurique; l'acide sulfurique libre est donc décomposé par le charbon et donne de l'acide sulfureux.

Azotate de potasse. AzO^3, KO .

Équiv. = 101,11.

Propriétés. — L'azotate de potasse, également connu sous les noms de *nitre*, *sel de nitre*, *salpêtre*, *nitrate de potasse*, est incolore, inodore, d'une saveur d'abord fraîche, mais bientôt piquante et amère; ses cristaux sont très-friables. Lorsqu'on les conserve quelque temps dans la main, ils se brisent en faisant entendre un léger bruit.

L'azotate de potasse est toujours anhydre, même lorsqu'il cristallise à de basses températures; mais ses cristaux retiennent ordinairement une petite quantité d'eau interposée. Sa densité est 1,933. Il cristallise en longs prismes droits à base rhombe, qui sont souvent cannelés.

Le nitre est inaltérable dans les circonstances atmosphériques ordinaires; il ne devient déliquescent que dans un air presque saturé d'humidité.

Il entre en fusion vers 350°, et donne par le refroidissement

une masse blanche, opaque, à cassure vitreuse, connue autrefois sous le nom de *crystal minéral*. Cette masse se pulvérise plus facilement que les cristaux de nitre, qui possèdent toujours une certaine élasticité.

L'azotate de potasse chauffé au rouge vif se change d'abord en azotite de potasse, et perd le tiers de son oxygène: $AzO^3, KO = O^2 + AzO^3, KO$. A une température blanche, l'azotite dégage de l'azote et une nouvelle quantité d'oxygène, et laisse un résidu formé de potasse anhydre et de peroxyde de potassium. Cette décomposition ne peut être utilisée pour préparer la potasse caustique, parce que tous les vases dans lesquels on calcine le nitre se trouvent attaqués.

L'azotate de potasse est à peine soluble dans l'alcool à 90 centièmes, et tout à fait insoluble dans l'alcool absolu. Sa solubilité dans l'eau augmente rapidement avec la température:

100 parties d'eau à 0°	dissolvent	13,3	de nitre.
—	à 24,0	—	38,4
—	à 50,7	—	97,7
—	à 79,7	—	169,7
—	à 97,7	—	236,0

(Gay-Lussac.)

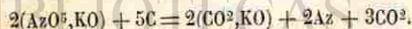
Une solution de nitre, saturée à la température de son ébullition, contient, pour 100 parties, 335 parties de ce sel, et bout à 115°,9 (M. Lepage).

La solubilité du nitre, qui croît très-vite avec la température, permet de le purifier avec la plus grande facilité et de le débarrasser par cristallisation des sels étrangers qu'il peut contenir.

L'azotate de potasse est un oxydant énergique par suite de la facilité avec laquelle il cède son oxygène.

Sur des charbons ardents, il fuse en activant leur combustion.

Un mélange de nitre et de charbon brûle avec vivacité quand on le chauffe, ou qu'on le touche avec un corps incandescent. Le charbon se transforme en acide carbonique aux dépens de l'oxygène de l'acide azotique; une partie de cet acide carbonique se dégage; le reste s'unit à la potasse; l'azote devient libre.



Lorsqu'on chauffe le nitre avec une quantité de charbon plus considérable que celle exprimée par la formule précédente, l'acide carbonique et l'azote sont mêlés d'oxyde de carbone; le volume de gaz provenant de la combustion augmente, mais en même temps la température produite au moment de la combustion diminue.

Le soufre réagit aussi sur l'azotate de potasse sous l'influence

d'une température élevée : $AzO^3, KO + 2S = SO^3, KO + SO^2 + Az.$

Cette réaction se fait toujours avec un vif dégagement de chaleur. Si l'azotate de potasse est en excès, le soufre se transforme entièrement en acide sulfurique, qui reste combiné avec la potasse.

On donne le nom de *poudre détonante* à un mélange de 3 parties de nitre, 2 de potasse et 1 de soufre. Lorsqu'on chauffe lentement quelques grammes de cette poudre dans une cuiller à projection, la masse entre d'abord en fusion et détone bientôt avec violence : la détonation est due à un dégagement instantané de gaz.

Le *fondant de Baumé* est un mélange de 3 parties de nitre, 1 de soufre et 1 de sciure de bois ; il a la propriété de déterminer la fusion de différents métaux. Il agit ainsi, non-seulement à cause du dégagement de chaleur résultant de l'action réciproque des corps qu'il contient, mais encore parce qu'une partie du soufre s'unit directement aux métaux, et forme avec eux des sulfures fusibles.

Les acides plus fixes que l'acide azotique décomposent le nitre sous l'influence de la chaleur, et mettent l'acide azotique en liberté.

L'argile elle-même peut opérer cette décomposition. Pendant longtemps on a préparé l'acide nitrique en décomposant le nitre par l'argile.

État naturel du nitre. — Le nitre se trouve tout formé dans la nature ; on le rencontre principalement en Égypte, et dans l'Inde. Dans ces pays, le salpêtre vient s'effleurir à la surface du sol pendant la période de sécheresse qui suit la saison des pluies : on le ramasse avec de longs balais que l'on nomme *houssoirs* ; de là le nom de *salpêtre de housage* que l'on donne à cette espèce de salpêtre.

On cite en France quelques localités qui produisent du nitre : ainsi, dans le département de Seine-et-Oise, à la Roche-Guyon, on trouve des efflorescences qui sont assez riches en salpêtre.

Ce sel vient cristalliser à la surface des murs des vieux bâtiments, et surtout des étables ; aussi le retire-t-on souvent des plâtras de démolition.

Quoique la France ne possède pas de dépôts riches en salpêtre, elle peut cependant en fournir une grande quantité ; aussi, au moment des guerres les plus actives, la production annuelle du salpêtre en France a-t-elle été de 1,900,000 kilogrammes : Paris en fournissait les 7/20, la Touraine les 2/20, toutes les autres provinces les 10/20, et les nitrières artificielles 1/20.

Extraction du nitre. — On peut obtenir le nitre :

1° En transformant l'azotate de soude en azotate de potasse.

C'est là le procédé dont on fait usage aujourd'hui en France.

Pour préparer le nitre par cette méthode, on fait réagir le chlorure de potassium sur l'azotate de soude, qui nous vient du Pérou. Les deux sels sont dissous dans l'eau bouillante ; le chlorure de sodium, étant le sel le moins soluble à chaud, se précipite le premier, et l'azotate de potasse reste dans la liqueur ; il s'en dépose en cristaux par le refroidissement.

Cette double décomposition ne se fait que dans une liqueur bouillante ; à une température plus basse l'azotate de soude cristalliserait le premier, et le chlorure de potassium resterait en dissolution.

2° Le salpêtre peut se former dans des *nitrières artificielles*.

On cherche à réaliser dans ces nitrières toutes les circonstances qui paraissent favorables à la production du nitre : des matières végétales et animales, des sels alcalins et calcaires s'y trouvent exposés pendant longtemps à l'air humide.

Jusqu'à présent les nitrières artificielles n'ont pas donné en France des résultats satisfaisants ; mais on les exploite avec succès en Moravie, en Suède et en Prusse.

3° En France, on retirait autrefois le nitre des matériaux salpêtrés, qui, indépendamment du nitre, contiennent des azotates de chaux et de magnésie. Les plâtras salpêtrés de Paris contiennent environ 5 pour 100 d'azotates.

La partie soluble des matériaux salpêtrés présente en général la composition suivante :

Nitre	52
Azotate de chaux	33
Azotate de magnésie	5
Sel marin	5
Autres sels	32
	100

De plus les matériaux salpêtrés contiennent une quantité notable d'azotate d'ammoniaque (M. Kuhlmann).

L'opération qui a pour but de transformer les azotates de chaux et de magnésie en azotate de potasse, porte le nom de *saturation des liqueurs*.

Les eaux de lavage des matériaux salpêtrés, contenant des azotates de chaux et de magnésie, sont mélangées avec du carbonate de potasse, qui forme des carbonates de chaux et de magnésie insolubles et de l'azotate de potasse soluble. Dans cette réaction, l'azotate d'ammoniaque est aussi décomposé en azotate de potasse et en carbonate d'ammoniaque qui se dégage pendant la concentration des liqueurs.

Il est souvent plus économique d'employer du sulfate de po-

tasse pour décomposer les azotates de chaux et de magnésie; mais comme le sulfate de potasse n'agirait pas sur l'azotate de magnésie, à cause de la solubilité du sulfate de magnésie, on commence par transformer l'azotate de magnésie en azotate de chaux, en ajoutant dans la liqueur un lait de chaux qui précipite la magnésie. La chaux réagit également sur l'azotate d'ammoniaque, en dégage l'ammoniaque et forme de l'azotate de chaux.

On emploie aussi dans le même but des mélanges de parties égales de sulfate de soude et de chlorure de potassium. Le sulfate de soude forme d'abord du sulfate de chaux insoluble et de l'azotate de soude; ce dernier sel est alors décomposé par le chlorure de potassium, donne du chlorure de sodium qui se précipite en premier lieu, et de l'azotate de potasse qui reste dans les eaux-mères et que l'on retire par cristallisation.

Lavage des matériaux salpêtrés. — Pour laver facilement les matériaux salpêtrés, on commence par les concasser et on les passe à la claie; on les mélange ensuite avec des cendres ou toute autre substance contenant du carbonate de potasse destiné à opérer la *saturation des liqueurs*.

On introduit les matériaux mélangés et concassés dans des tonneaux défoncés d'un côté, reposant sur le fond qui leur reste et placés au-dessus d'une rigole nommée *recette*.

On verse une quantité d'eau qui représente en volume la moitié des substances solides; elle y séjourne dix heures; après ce temps, on la laisse écouler; les plâtras en retiennent la moitié.

Supposons que l'on arrose de 500 litres d'eau 1 mètre cube de plâtras contenant 40 kilogrammes de salpêtre; on recueille 250 litres d'eau renfermant 20 kilogrammes de salpêtre. Pour retirer les 20 kilogrammes restants, on verse 250 litres d'eau fraîche sur les matières salpêtrées; il s'écoule 250 litres d'eau contenant 10 kilogrammes de salpêtre. En continuant à ajouter successivement 250 litres d'eau fraîche, chaque opération donnera des dissolutions de plus en plus faibles, mais réduira à moitié la quantité de salpêtre retenue par les matières solides. On s'arrête lorsque cette quantité, devenue très-faible, ne peut couvrir les frais d'évaporation de l'eau employée pour la dissoudre.

Les eaux de lavage ne sont pas assez riches en salpêtre pour être soumises à l'évaporation; on les fait passer sur de nouveaux matériaux, en suivant la même marche que précédemment, et l'on n'évapore que les eaux qui contiennent 14 kilogrammes de salpêtre par hectolitre.

Ces dernières eaux doivent marquer environ 12° à l'aréomètre: on procède alors à la *cuite*.

Cuite. — L'évaporation des eaux salpêtrées, qui porte le nom de *cuite*, se fait dans de grandes chaudières de fonte ou de cuivre.

Les liqueurs, en se concentrant, laissent déposer du carbonate de chaux, du sulfate de chaux et des matières animales; ces dépôts sont appelés *boues*. Cette concentration dégage des vapeurs ammoniacales.

Boues. — Les bouillons ramènent les boues de la circonférence de la chaudière au centre: aussi peut-on les enlever facilement en plaçant dans la chaudière à quelque distance du fond, un chaudron, dans lequel viennent se rendre les dépôts insolubles (*fig. 9*).

Lorsque la liqueur arrive à un certain degré de concentration, elle laisse cristalliser des chlorures de potassium et de sodium, qui ne sont pas à beaucoup près aussi solubles que le nitre dans l'eau bouillante: on enlève ces sels avec des écumeurs; le dépôt de chlorures se fait en général au moment où la liqueur marque 42° au pèse-sel; on doit pousser l'évaporation jusqu'à 45°. A ce terme on arrête l'évaporation, et l'on reconnaît qu'elle a été conduite assez loin, quand une goutte de la dissolution se solidifie lorsqu'on la met sur un corps froid. La liqueur est alors portée au cristalliseur, et, au moment où elle cristallise, on l'agite avec des râtaux de bois.

On obtient ainsi du salpêtre brut cristallisé en petites aiguilles, qui porte le nom de *salpêtre de première cuite*. Il contient environ 25 centièmes de corps étrangers; on le purifie en le soumettant à l'opération du *raffinage*.

Raffinage du salpêtre. — Pour raffiner le salpêtre, on dissout à chaud le sel brut dans son poids d'eau; on clarifie la liqueur avec du sang de bœuf, qui forme des écumes que l'on enlève avec soin, et l'on fait cristalliser. Cette opération donne le salpêtre de *seconde cuite*.

Ce salpêtre n'est pas encore assez pur pour la fabrication de la

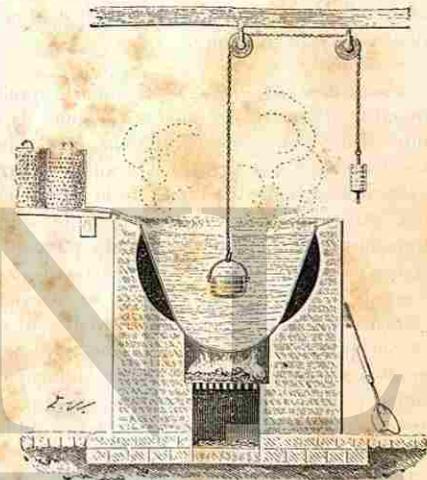


Fig. 9.

poudre; on doit le soumettre à une troisième cristallisation, qui donne le salpêtre de *troisième cuite*, le seul qui soit employé pour faire de la poudre.

Dans la cristallisation du salpêtre, on a soin d'agiter continuellement la dissolution au moment où elle cristallise, afin que le sel se dépose en petits cristaux qui se purifient plus facilement que les gros.

Pour enlever aux cristaux de salpêtre l'eau-mère chargée de sels étrangers dont ils sont imprégnés, on les traite par une eau saturée d'azotate de potasse pur, qui dissout les chlorures, les sulfates, etc., et laisse le nitre pur. Ce traitement porte le nom de *clairçage*. On amène ainsi le salpêtre à ne contenir que 2 millièmes de sels étrangers.

Essai des salpêtres. — Il importe quelquefois de connaître la quantité d'azotate de potasse contenue dans un poids donné de nitre brut; le moyen suivant peut être considéré comme un des meilleurs: on fait brûler 5 grammes d'azotate de potasse pur avec du charbon; on obtient de la sorte une quantité de carbonate qui exige un certain volume d'acide sulfurique faible pour se transformer en sulfate neutre de potasse. Cette première expérience faite, on brûle avec du charbon 5 grammes de nitre brut; l'azotate de potasse qu'il contient se transforme en carbonate; les chlorures ne sont point altérés. On dissout ce mélange dans l'eau, et l'on ajoute peu à peu à la dissolution, colorée par quelques gouttes de tournesol, de l'acide sulfurique au même degré de concentration que le précédent; la quantité d'acide sulfurique employée est proportionnelle à la quantité de carbonate de potasse pur existant dans le mélange, et, par suite, au poids d'azotate de potasse qui se trouvait dans le nitre brut. Le dosage du nitre pur se trouve ainsi ramené à un essai alcalimétrique.

Théorie de la nitrification. — Nous avons dit que le nitre se trouve tout formé dans les matériaux salpêtrés. On le rencontre aussi en abondance dans certains terrains, et il existe dans plusieurs plantes, telles que la bourrache, la buglose, la parietaire, la ciguë, le tabac, le soleil, etc.

Plusieurs chimistes se sont occupés de la théorie de la nitrification; elle laisse aujourd'hui peu d'incertitudes: nous présenterons ici celle qui s'accorde le mieux avec les observations de Gay-Lussac et celles de MM. Liebig et Kuhlmann.

On sait, d'après les expériences de Cavendish, qu'il se forme de l'acide azotique lorsqu'un mélange d'azote et d'oxygène est soumis à l'influence d'une série d'étincelles électriques en présence de l'eau ou d'un alcali. Il se produit aussi de l'acide azotique

quand on fait passer de l'ammoniaque et de l'oxygène sur de la mousse de platine chauffée au rouge sombre: $AzH^3 + O^8 = AzO^3, 3HO$.

Nous rappellerons de plus que Th. de Saussure a démontré que, dans certains cas, des substances organiques en décomposition peuvent agir comme la mousse de platine: c'est ainsi que du fumier, introduit dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène, détermine la combinaison de ces deux gaz, et forme de l'eau.

Les faits qui précèdent peuvent rendre compte des principaux modes de production du nitre.

En effet, l'expérience de Cavendish peut d'abord expliquer la formation de ce sel aux dépens de l'oxygène et de l'azote de l'air; ces deux gaz se combinent sous l'influence de l'électricité atmosphérique, en présence des carbonates alcalins et calcaires, pour former des azotates.

Mais les cas de formation du nitre en l'absence de toute substance azotée sont les plus rares, et il paraît démontré que le salpêtre prend ordinairement naissance lorsque les eaux, tenant en dissolution ou en suspension des substances animales, séjournent sur des corps divisés qui contiennent des carbonates alcalins ou calcaires. Ce fait permet d'expliquer aisément la production du nitre: l'azote qui contient les substances organiques se change d'abord en ammoniaque, qui, en présence de l'air et sous l'influence des corps divisés et des substances animales agissant comme la mousse de platine, est transformée en acide azotique; cet acide décompose les carbonates alcalins et calcaires, et forme des azotates de chaux et de potasse.

L'azotate d'ammoniaque, qui existe en petite quantité dans l'air, joue aussi un rôle important dans la nitrification; les deux éléments de ce sel peuvent concourir à la formation du nitre. En effet, l'azotate d'ammoniaque, en présence des carbonates calcaires et magnésiens, produit par double décomposition des azotates de chaux et de magnésie et du carbonate d'ammoniaque: la base de ce dernier sel, subissant à son tour l'action oxydante de l'air en présence des corps poreux, se trouve transformée en acide azotique, qui peut agir de nouveau sur les carbonates et former une nouvelle quantité de nitre (M. Kuhlmann).

On peut même admettre que l'oxydation directe des matières azotées produise de l'acide azotique qui se combine directement avec les bases terreuses (MM. Cloëz et P. Thenard).

On voit qu'il existe des relations incontestables entre les trois grands phénomènes naturels, savoir, la décomposition des substances organiques, la nitrification et la fertilisation des terres. En effet, toute matière organique que l'on abandonne à l'air finit par se décomposer complètement: l'azote qu'elle contient se dé-

gage à l'état de carbonate d'ammoniaque, qui, se répandant d'abord dans l'air, est continuellement ramené par les pluies à la surface de la terre. Là, une partie du carbonate d'ammoniaque agit comme engrais et se trouve absorbée par les plantes; l'autre se change en azotate d'ammoniaque, sous l'influence simultanée de l'oxygène de l'air, des corps poreux et des substances organiques en décomposition. L'azote des substances organiques peut donc se transformer tantôt en ammoniaque, tantôt en acide azotique, suivant qu'il se trouve placé sous des influences hydrogénantes ou oxygénantes.

POUDRE A TIRER.

COMPOSITION DE LA POUDRE.

La poudre est un mélange intime de nitre, de soufre et de charbon. On en distingue trois espèces principales : la *poudre de guerre*, la *poudre de chasse* et la *poudre de mine*.

La poudre de chasse fabriquée dans les poudreries de l'État est formée de :

Nitre.....	76,9
Charbon.....	13,5
Soufre.....	9,6
	<hr/> 100,0

La poudre de mine contient.

Nitre.....	62
Charbon.....	18
Soufre.....	20
	<hr/> 100

Le dosage des poudres de guerre est à peu près le même dans tous les pays. On conçoit qu'il n'y ait que de faibles différences dans la composition d'une matière qui, comme la poudre de guerre, doit remplir certaines conditions invariables.

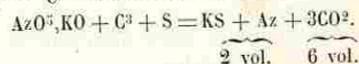
Le tableau suivant fait connaître la composition des poudres de guerre employées dans les différents pays.

	NITRE.	CHARBON.	SOUFRE.
France.....	75,00	12,50	12,50
Prusse.....			
Etats-Unis d'Amérique.....	75,00	15,00	10,00
Angleterre.....	73,78	13,59	12,63
Russie.....	76,00	11,50	12,50
Autriche.....	76,47	10,78	12,75
Espagne.....	76,00	14,00	10,00
Suisse (poudre ronde).....	70,00	16,00	14,00
Hollande.....	75,00	9,00	16,00
Suède.....	75,00	14,40	10,60
Chine.....			

Propriétés de la poudre. — On sait que la poudre s'enflamme

facilement sous l'influence de la chaleur, et qu'elle développe presque instantanément un volume considérable de gaz qui agit alors comme un ressort énergique.

Il est facile de se rendre compte de l'effet dynamique de la poudre et de la grande quantité de gaz qu'elle produit; supposons en effet que l'on porte à une température élevée un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon; la formule suivante démontre que, dans cette combustion, il se forme du sulfure de potassium et une quantité de gaz considérable :



Le soufre joue dans la combustion de la poudre un double rôle : il augmente son inflammabilité, et en même temps il empêche la potasse de retenir une partie du gaz acide carbonique. Le charbon donne la puissance de projection, grâce au volume de gaz qu'il produit et à la grande quantité de chaleur que développe sa combustion.

Il serait possible d'augmenter la quantité du gaz produit, en introduisant dans la poudre assez de charbon pour transformer en oxyde de carbone tout l'acide carbonique qui doublerait alors de volume; mais on diminuerait beaucoup la chaleur produite par la détonation, et nous verrons plus loin que l'élévation de température, au moment de la combustion, exerce une grande influence sur l'effet dynamique de la poudre.

La formule $\text{AzO}_2, \text{KO} + \text{C}^3 + \text{S}$ correspond aux nombres suivants :

Nitre.....	74,84
Charbon.....	13,32
Soufre.....	11,84

En comparant ces nombres théoriques avec les nombres donnés par la pratique, on reconnaît qu'ils se confondent presque exactement; en effet la poudre de guerre a pour composition :

Nitre.....	75,00
Charbon.....	12,50
Soufre.....	12,50

On pourrait donc considérer la poudre à tirer comme un mélange, à proportions définies, dont la combustion doit donner naissance à 1 équivalent de sulfure de potassium, à 2 volumes d'azote et 6 volumes d'acide carbonique. Mais les produits de la combustion de la poudre ne sont pas aussi simples, il se forme, outre ces trois corps, de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfhydrique, de l'hydrogène carboné, du sulfure de carbone, du sulfate et du carbonate de potasse, du cyanure de potassium et de la vapeur d'eau.

gage à l'état de carbonate d'ammoniaque, qui, se répandant d'abord dans l'air, est continuellement ramené par les pluies à la surface de la terre. Là, une partie du carbonate d'ammoniaque agit comme engrais et se trouve absorbée par les plantes; l'autre se change en azotate d'ammoniaque, sous l'influence simultanée de l'oxygène de l'air, des corps poreux et des substances organiques en décomposition. L'azote des substances organiques peut donc se transformer tantôt en ammoniaque, tantôt en acide azotique, suivant qu'il se trouve placé sous des influences hydrogénantes ou oxygénantes.

POUDRE A TIRER.

COMPOSITION DE LA POUDRE.

La poudre est un mélange intime de nitre, de soufre et de charbon. On en distingue trois espèces principales : la *poudre de guerre*, la *poudre de chasse* et la *poudre de mine*.

La poudre de chasse fabriquée dans les poudreries de l'État est formée de :

Nitre.....	76,9
Charbon.....	13,5
Soufre.....	9,6
	<hr/>
	100,0

La poudre de mine contient.

Nitre.....	62
Charbon.....	18
Soufre.....	20
	<hr/>
	100

Le dosage des poudres de guerre est à peu près le même dans tous les pays. On conçoit qu'il n'y ait que de faibles différences dans la composition d'une matière qui, comme la poudre de guerre, doit remplir certaines conditions invariables.

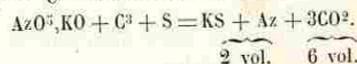
Le tableau suivant fait connaître la composition des poudres de guerre employées dans les différents pays.

	NITRE.	CHARBON.	SOUFRE.
France.....	75,00	12,50	12,50
Prusse.....			
Etats-Unis d'Amérique.....	75,00	15,00	10,00
Angleterre.....	73,78	13,59	12,63
Russie.....	76,00	11,50	12,50
Autriche.....	76,47	10,78	12,75
Espagne.....	76,00	14,00	10,00
Suisse (poudre ronde).....	70,00	16,00	14,00
Hollande.....	75,00	9,00	16,00
Suède.....	75,00	14,40	10,60
Chine.....			

Propriétés de la poudre. — On sait que la poudre s'enflamme

facilement sous l'influence de la chaleur, et qu'elle développe presque instantanément un volume considérable de gaz qui agit alors comme un ressort énergique.

Il est facile de se rendre compte de l'effet dynamique de la poudre et de la grande quantité de gaz qu'elle produit; supposons en effet que l'on porte à une température élevée un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon; la formule suivante démontre que, dans cette combustion, il se forme du sulfure de potassium et une quantité de gaz considérable :



Le soufre joue dans la combustion de la poudre un double rôle : il augmente son inflammabilité, et en même temps il empêche la potasse de retenir une partie du gaz acide carbonique. Le charbon donne la puissance de projection, grâce au volume de gaz qu'il produit et à la grande quantité de chaleur que développe sa combustion.

Il serait possible d'augmenter la quantité du gaz produit, en introduisant dans la poudre assez de charbon pour transformer en oxyde de carbone tout l'acide carbonique qui doublerait alors de volume; mais on diminuerait beaucoup la chaleur produite par la détonation, et nous verrons plus loin que l'élévation de température, au moment de la combustion, exerce une grande influence sur l'effet dynamique de la poudre.

La formule $\text{AzO}^2, \text{KO} + \text{C}^3 + \text{S}$ correspond aux nombres suivants :

Nitre.....	74,84
Charbon.....	13,32
Soufre.....	11,84

En comparant ces nombres théoriques avec les nombres donnés par la pratique, on reconnaît qu'ils se confondent presque exactement; en effet la poudre de guerre a pour composition :

Nitre.....	75,00
Charbon.....	12,50
Soufre.....	12,50

On pourrait donc considérer la poudre à tirer comme un mélange, à proportions définies, dont la combustion doit donner naissance à 1 équivalent de sulfure de potassium, à 2 volumes d'azote et 6 volumes d'acide carbonique. Mais les produits de la combustion de la poudre ne sont pas aussi simples, il se forme, outre ces trois corps, de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfhydrique, de l'hydrogène carboné, du sulfure de carbone, du sulfate et du carbonate de potasse, du cyanure de potassium et de la vapeur d'eau.

Les proportions des corps employés pour la préparation de la poudre ne sont pas les seules conditions qui font varier le volume des gaz développés au moment de la combustion : l'état physique d'une poudre exerce aussi une grande influence sur ses effets balistiques.

Les grains de poudre doivent présenter une dureté assez grande pour que les frottements et les chocs qu'ils éprouvent pendant les transports et dans la confection des munitions, ne produisent pas une quantité considérable de poussier qui nuirait à la rapidité de l'inflammation de la poudre.

Une bonne poudre doit être assez dure pour ne pas s'égrener entre les doigts et ne pas les tacher.

Lorsque les grains de poudre n'ont pas subi le *lissage*, le plus léger frottement suffit pour en détacher une quantité considérable de *pulvérin*, ce qui diminue beaucoup l'effet balistique de la poudre.

Le lissage enlève les aspérités des grains, et leur donne du lustre et du poli en durcissant leur surface : toutefois, le lissage ne doit pas être trop prolongé, parce que le grain deviendrait moins facile à enflammer et ne serait plus homogène, surtout si le lissage était opéré sur un grain très-humide.

Le *grenage* peut faire varier les qualités d'une poudre : en comparant de la poudre grenée et de la poudre en masse, on reconnaît que la poudre grenée s'enflamme presque instantanément, parce que la flamme pénètre dans les interstices existant entre les grains, tandis que la poudre en masse brûle lentement et par couches. Une poudre en masse introduite dans une arme ferait *long feu*.

La grosseur du grain doit être appropriée à la nature de l'arme : dans les petites armes, on emploie toujours des poudres à grains fins.

Cette grosseur varie d'ailleurs suivant les espèces de poudre et leur mode de fabrication.

La densité influe beaucoup sur les qualités d'une poudre. Les poudres denses s'enflamment moins facilement que les poudres légères et poreuses; mais elles donnent moins de déchet dans le transport.

Les poudres qui émettent leur gaz trop rapidement sont nommées *brisantes*; elles portent une grande partie de leur effet sur les parois de l'arme, qu'elles peuvent faire éclater sans que leur puissance balistique s'accroisse dans une proportion considérable. Elles ont sous ce rapport de l'analogie avec les fulminates de mercure et d'argent, et avec l'or fulminant. Les fulminates, la poudre au chlorate produisent toujours cet effet.

Les causes qui contribuent à rendre les poudres brisantes sont

L'emploi d'un charbon trop inflammable, la légèreté du grain, ou le défaut de pression dans le mélange intime de nitre, de soufre et de charbon.

Un charbon de bois dur donne des poudres peu inflammables. Dans une bonne fabrication on doit donc observer un certain rapport entre l'état du charbon, la densité de la poudre et la grosseur du grain.

Un même mélange de nitre, de soufre et de charbon, produit une poudre de bonne qualité, ou bien une poudre brisante, suivant la grosseur, la forme, la densité du grain. C'est en faisant varier ces diverses conditions que l'on obtiendra une poudre de la qualité voulue.

La meilleure poudre pour une arme donnée est celle qui brûle d'une manière complète dans le temps que le projectile met à parcourir l'âme de la pièce, de manière à lui imprimer, non instantanément, mais successivement, toute la force de projection dont elle est susceptible (M. Piobert).

La poudre détone sous l'influence d'une étincelle électrique, d'un choc violent, par le contact d'un corps en ignition, ou par une élévation de température d'environ 300°.

La poudre ne s'enflamme que lorsqu'on la porte subitement à une température rouge; si on la soumet à l'action d'une chaleur lentement croissante, le soufre qu'elle contient fond et se sépare du mélange. On peut même distiller le soufre en chauffant la poudre dans le vide.

Le charbon ayant la propriété d'absorber l'humidité en raison de sa porosité, la poudre, quelle qu'en soit la qualité, ne peut être conservée parfaitement sèche, même dans les meilleurs magasins : l'eau, en pénétrant dans le grain de la poudre, fait varier ses effets balistiques, détermine l'efflorescence du salpêtre à la surface du grain, détruit l'infinité du mélange et l'agrégation des composants.

Les poudres fabriquées avec du salpêtre pur absorbent l'humidité avec d'autant plus de rapidité et en quantité d'autant plus grande qu'elles contiennent plus de charbon et qu'il s'est formé plus de poussier : l'absorption de l'humidité est plus grande pour les poudres fabriquées avec du charbon roux, que pour celles qui sont faites avec du charbon noir.

Dans les magasins secs, les poudres ordinaires contiennent 0,5 à 0,6 pour 100 d'humidité, quand le salpêtre est très-pur; lorsque la poudre est exposée pendant plusieurs mois dans des lieux très-humides, elle absorbe une quantité d'humidité beaucoup plus grande.

En général, la poudre à grains très-fins absorbe l'humidité plus rapidement que la poudre à gros grains.

Le résidu solide de la combustion de la poudre forme dans l'arme une crasse qui augmente d'épaisseur à chaque coup. Cet inconvénient est très-grave, surtout pour la poudre de chasse et la poudre de mousqueterie, et ne permet pas de faire un feu vif pendant un certain temps.

La quantité de crasse que produit une poudre dépend de la pureté de ses composants et de leurs proportions. Un excès de soufre, une trituration incomplète, sont des causes d'encrassement; le degré de siccité et la rapidité de la combustion exercent aussi une grande influence sur l'encrassement.

Les poudres à très-gros grains ou les poudres employées humides laissent en brûlant beaucoup de crasse.

Les produits de la détonation de la poudre sont solides et gazeux.

Les produits solides sont, comme nous l'avons dit précédemment, du sulfure de potassium, du sulfate et du carbonate de potasse, du cyanure de potassium : ces différents corps se trouvent en grande partie entraînés par les produits gazeux et même volatilisés par la haute température qui résulte de la combustion de la poudre.

On a essayé de déterminer la nature des gaz provenant de la combustion de la poudre, en tassant de la poudre dans une petite cartouche de cuivre, l'enflammant et la portant ensuite sous une cloche remplie de mercure; on obtient ainsi un mélange gazeux formé principalement d'acide carbonique, d'azote et d'oxyde de carbone. Toutefois nous ferons observer que les gaz qui se produisent ainsi ne peuvent être comparés à ceux qui prennent naissance dans les armes, parce que les conditions de combustion ne sont pas les mêmes.

Gay-Lussac a analysé les gaz de la poudre en faisant tomber de la poudre grain à grain dans un tube incandescent; il a trouvé que ces gaz étaient formés de 50 parties d'acide carbonique, 5 d'oxyde de carbone et 42 d'azote.

M. Chevreul, en faisant brûler, sous une cloche pleine de mercure, de la poudre de guerre pulvérisée et tassée dans un petit tube de cuivre, a trouvé pour 100 parties de gaz, en volumes :

Acide carbonique.....	45,41
Azote.....	37,53
Gaz nitreux.....	8,10
Hydrogène sulfuré.....	0,50
Hydrogène carboné.....	3,59
Oxyde de carbone.....	4,87
	<hr/>
	100,00

Ces gaz contenaient en outre une certaine quantité de vapeur d'eau.

La quantité de gaz que produit la poudre en brûlant est sujette à des variations dont la cause n'a pas encore été bien appréciée; théoriquement la quantité de gaz produit par la combustion de la poudre devrait être pour 100 grammes de poudre d'environ 59 litres supposés à la température de 0° et sous la pression de 0^m,76.

Ainsi un litre de poudre pesant 900 grammes a donné 450 litres de gaz, supposés sous la pression de 0^m,76 et à la température de 0° (Gay-Lussac).

Au moment où l'explosion a lieu, les gaz se trouvent portés à une température très-élevée qui les dilate considérablement, on peut admettre qu'un volume de poudre donne en brûlant au moins 2,000 volumes de gaz.

La température produite au moment de l'explosion doit être évaluée à plus de 1200°. Elle est suffisante pour faire fondre l'or, les pièces de monnaie, le cuivre rouge; elle ne détermine pas la fusion du platine.

Pour que cette élévation de température produise tout son effet, il faut que la combustion de la poudre se fasse très-rapidement, afin que la chaleur agisse sur le mélange gazeux, le dilate et augmente ainsi sa force élastique.

Nous allons maintenant indiquer les qualités que doivent présenter les différentes matières qui entrent dans la composition de la poudre.

Nitre.

Ce corps est toujours livré aux poudreries françaises par les raffineries de l'Etat dans un état de pureté presque absolue; il ne doit jamais contenir plus de 3 millièmes de sels étrangers.

En France, on emploie le nitre en petits cristaux; en Angleterre, on donne la préférence au nitre fondu.

Soufre.

On emploie en France le soufre distillé, et recueilli en masse dans des barils, où on le coule pendant qu'il est liquide. Le soufre fondu est préféré à la fleur de soufre, qui n'est jamais pure et contient une certaine quantité d'acide sulfurique et d'acide sulfureux. Tout le soufre destiné à la fabrication des diverses espèces de poudre provient de la raffinerie de Marseille.

Charbon.

Le choix et la préparation du charbon sont d'une grande importance dans la fabrication de la poudre.

Tous les bois ne sont pas également propres à fournir du charbon pour la poudre.

Le bois de bourdaine est presque exclusivement employé en France pour la fabrication du charbon destiné aux poudres de guerre et de chasse. Les bois de bourdaine, de peuplier, d'aune, de tremble, de tilleul et de saule sont à peu près également propres à la fabrication du charbon qui doit entrer dans la composition de la poudre de mine. Au besoin, les charbons de ces diverses espèces de bois serviraient pour toutes les poudres.

On coupe les pousses de bourdaine lorsqu'elles ont cinq ou six ans au plus; on leur enlève l'écorce, qui laisse en brûlant plus de cendres que l'aubier, et on choisit les brins dont le diamètre varie entre 0^m,015 et 0^m,030.

Le charbon est préparé en fosses ou en vases clos.

Carbonisation en fosses. — On établit une fosse de 3 mètres de longueur et 12 décimètres de profondeur, dont les parois sont en briques; on y introduit des bottes de bois du poids de 14 kilogrammes chacune, soutenues par une perche longitudinale, en laissant dans la fosse un vide que l'on remplit avec des branchages. On y met le feu, qui bientôt se répand dans la masse, et détermine l'affaissement du bois. A mesure que le vide se produit, on le remplit avec de nouvelles bottes de bois, de manière à combler la fosse.

Quand la combustion ne s'opère plus avec flamme, on considère la carbonisation comme achevée; pour arrêter la combustion, on recouvre la fosse d'un couvercle de tôle mouillé, puis d'une certaine quantité de terre. La fosse ne peut être vidée que deux ou trois jours après l'opération: sans cette précaution, le charbon encore chaud s'enflammerait à l'air.

Ce procédé donne du charbon qui a besoin d'être trié avec le plus grand soin, pour en séparer les corps étrangers et les parties mal cuites, que l'on nomme *brûlots* ou *fumérons*.

Le rendement du bois en charbon propre à la fabrication de la poudre est de 20 p. 100.

La direction des poudres a remplacé les fosses par des chaudières de fonte, sur lesquelles on place un couvercle de tôle pour étouffer le feu. C'est ainsi qu'on prépare maintenant tout le charbon destiné aux poudres de guerre.

Carbonisation en vases clos. — Cette carbonisation s'opère en chauffant le bois dans des cylindres de fonte. Les matières volatiles se dégagent par un tube, qui les mène dans une cheminée. Cette distillation se fait à une température qui n'atteint jamais le rouge. Elle doit être conduite lentement lorsqu'on veut préparer du charbon pour la poudre de choix: la distillation du bois, pour la poudre de chasse, dure environ douze heures. On obtient ainsi du *charbon roux*. C'est un charbon qui contient beaucoup d'hydrogène et d'oxygène, et qui est plutôt du bois torréfié réduit à l'état de fu-

meron, que du charbon pur. Le charbon roux ne contient pas au delà de 70 à 72 pour 100 de carbone.

100 parties de bois sec donnent environ 40 parties de charbon roux.

FABRICATION DE LA POUDRE.

La fabrication de la poudre se fait par deux procédés principaux: 1^o par le procédé des *pilons*; 2^o par celui des *meules*.

Procédé des pilons. — Dans ce procédé, la trituration s'effectue au moyen de pilons dans des mortiers de bois. Ces pilons (fig. 10) sont formés de pièces de bois de hêtre du poids de 20

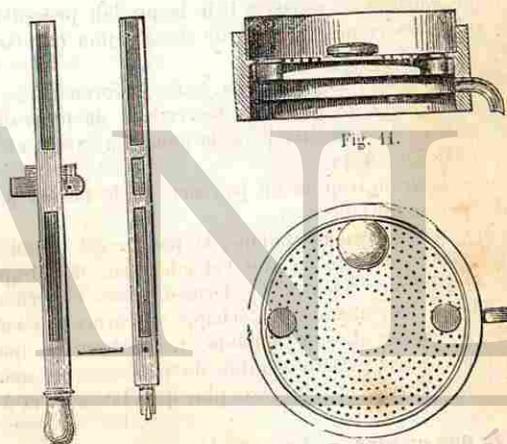


Fig. 10.

Fig. 12.

kilogrammes, et garnis à leur extrémité d'une boîte pyriforme de bronze pesant aussi 20 kilogrammes environ. Les mortiers sont creusés dans une forte pièce de bois de chêne; le fond de chaque mortier, qui doit offrir une grande résistance, est formé par une bille de bois debout. Les moulins à pilons sont mis en mouvement par une même roue hydraulique.

La mise en composition commence par le battage du charbon: le soufre est pulvérisé à part dans des tonnes de trituration. On place d'abord dans chaque mortier 1^k,25 de charbon, puis un mélange de 7^k,50 de salpêtre et 1^k,25 de soufre. Ces trois matières sont soumises à un battage dont la durée est de onze heures, et qui n'est interrompu que par des *rechanges* ou transports d'un

mortier dans un autre, ayant pour but d'empêcher qu'un culot de matière n'adhère au fond du mortier. Après huit rechanges, le battage continue deux heures encore sans interruption. La matière doit être mouillée pour qu'elle puisse prendre corps. En sortant des pilons, elle forme une pâte dure et encore humide que l'on nomme *galette*. Cette galette, avant d'être grenée, est soumise à deux opérations préliminaires, le *guillaumage* et l'*essorage*. On fait passer la matière à travers un crible appelé *guillaume*, dont les trous ont un diamètre de 8^{mm} environ. L'ouvrier, par un mouvement de va-et-vient imprimé au crible, donne un mouvement circulaire à un tourteau de bois dur, de forme lenticulaire placé sur le crible : ce tourteau concasse la galette (fig. 11 et 12).

L'essorage consiste à exposer à l'air le produit précédent pour lui faire subir un commencement de dessiccation qui facilite le grenage.

Le grenage donne à la poudre un grain uniforme. Il se fait au moyen d'un tourteau de bois sur des cribles de peau dont les trous ont 2^{mm},40 de diamètre pour la poudre à canon, et 1^{mm},50 pour la poudre à mousquet.

On élimine le grain trop fin ou poussier, en le faisant passer à travers des *perces* plus petites.

Après ces diverses manipulations, la poudre est soumise à la dessiccation, soit en plein air, en l'étendant sur des draps, soit dans des séchoirs ou vastes caisses fermées, dans l'intérieur desquelles on lance l'air chaud qui s'échappe à travers la couche de poudre et se charge de son humidité. Cette dernière opération produisant une assez grande quantité de poussier, on soumet la poudre à l'*époussetage*, et il ne reste plus qu'à l'essayer et à l'embariller.

Procédé des meules. — Ce procédé est surtout employé pour la poudre de chasse.

1° On pulvérise le charbon et le soufre dans des tonnes de bois, contenant 120 kilogrammes de gobilles de bronze d'un diamètre de 6 à 7 millimètres.

Le charbon est introduit le premier par charges de 21 kilogrammes, et trituré seul pendant huit à douze heures. On y ajoute ensuite 15 kilogrammes de soufre qu'on fait tourner avec le charbon pendant quatre heures.

2° On prend 6 kilogrammes de ce mélange binaire et 20 kilogrammes de salpêtre, que l'on met avec 60 kilogrammes de gobilles, d'environ 5 millimètres de grosseur dans des tonnes semblables aux précédentes. La trituration du mélange ternaire s'opère dans l'espace de douze heures à la vitesse de 20 à 25 tours par minute.

3° Au sortir de la tonne, ce mélange est arrosé de 1 à 2 pour 100 d'eau, puis porté sous des meules de fonte, garnies d'un anneau de bronze du poids de 2,500 kilogrammes (fig. 13).

Le bassin dans lequel tournent les meules est en bois, on le charge à la fois de 50 kilogrammes de mélange que l'on triture pendant deux heures. En ralentissant la marche des meules à la fin de la trituration, on forme des galettes qui contiennent 2 à 3 pour 100 d'humidité.

4° On réduit ces galettes en grains au moyen d'une machine qui imprime le mouvement à huit tamis montés sur un même châssis, et qui grègne environ 80 kilogrammes de galette par heure.

5° Le lissage s'opère dans des tonnes de bois, divisées en trois ou quatre compartiments par des cloisons transversales, et pouvant renfermer chacune 100 ou 150 kilogrammes de poudre. Les grains, en frottant sur eux-mêmes et sur les parois de la tonne, acquièrent, dans l'espace de vingt-quatre heures, la dureté et le lustre suffisants.

6° Le séchage s'opère, soit par l'exposition au soleil, soit sur une sécherie artificielle établie dans le système que nous avons déjà décrit précédemment.

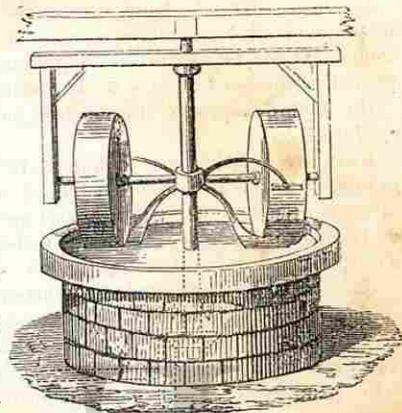


Fig. 13.

ÉPREUVE DE LA PUISSANCE BALISTIQUE DES POUDRES.

La poudre de guerre, avant d'être livrée aux diverses places approvisionnées par la poudrerie, est soumise à des épreuves qui ont pour but de constater qu'elle remplit les conditions balistiques exigées par les règlements. Une épreuve est faite sur chaque portion de 5,000 kilogrammes. L'appareil destiné à donner une mesure de la force de la poudre est connu sous le nom de *pendule balistique*.

Un cône creux de bronze est fixé à un axe horizontal mobile sur des coussinets : ce cône, appelé *récepteur*, porte intérieurement une masse de plomb; une balle projetée par un canon de fusil avec une charge déterminée vient frapper la masse de plomb, où elle pénètre en imprimant au système un mouvement oscilla-

toire dont l'amplitude est d'autant plus grande que la poudre est plus forte.

L'angle d'écartement est donné par un limbe gradué, et une formule mathématique fait connaître la vitesse de la balle.

Le fusil chargé à balle est encore aujourd'hui l'instrument d'épreuve pour les poudres à canon et les poudres à mousquet : toutefois, dans les poudreries importantes, on établit un canon pendule destiné à l'épreuve de la poudre à canon.

On joint à l'épreuve du pendule balistique celle du *mortier éprouvette*.

L'axe du mortier est incliné à 45° : sa chambre reçoit 92 grammes de poudre; le projectile est un globe de bronze, et la distance à laquelle il est projeté sert encore à apprécier l'énergie de la poudre. La portée minimum au-dessous de laquelle la poudre n'est pas admissible est de 225 mètres.

Quant à la vitesse initiale au pendule balistique, elle doit être au moins égale à 450 mètres par seconde, la charge du fusil étant de 10 grammes, et le diamètre de la balle de $16^{\text{mm}},3$. Les balles sont tirées avec le canon du fusil d'infanterie.

Les poudres de chasse sont également soumises à des épreuves balistiques.

Analyse de la poudre. — Pour analyser la poudre, on commence par déterminer la quantité d'eau qu'elle contient, en la soumettant, dans une étuve ou dans un tube traversé par un courant d'air, à une dessiccation à la température de 100° jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de son poids. La différence de poids, avant et après la dessiccation, donne la quantité d'eau contenue dans la poudre.

La proportion de nitre s'obtient en soumettant la poudre desséchée à l'action de l'eau qui dissout ce sel et laisse le soufre et le charbon. La liqueur et les eaux de lavage sont évaporées à siccité, et le résidu, fondu à une douce chaleur, donne le poids du nitre.

Il ne reste plus qu'à séparer le soufre du charbon. On peut épuiser ce mélange de soufre et de charbon desséché par du sulfure de carbone dissous dans l'alcool ou l'éther.

Le charbon ainsi séparé ne représentant pas du carbone pur, il est nécessaire d'en opérer la combustion dans l'appareil dont on se sert pour les analyses organiques. Cette analyse présente surtout de l'importance dans le cas des poudres faites avec du charbon roux qui renferme une proportion appréciable d'hydrogène, dont la présence exerce une grande influence sur la combustibilité de la poudre.

Quand on veut doser directement le soufre, il convient d'em-

ployer un autre mode de dosage plus exact que le précédent, et qui consiste à transformer ce corps en sulfate de potasse au moyen du nitre et du carbonate de potasse et à déterminer ensuite la quantité de sulfate de potasse produite, en le précipitant par un sel de baryte. Comme la réaction du nitre sur le soufre et le charbon donne lieu à une déflagration assez vive qui pourrait projeter une partie de la poudre et rendre l'analyse inexacte, on mêle le nitre avec un grand excès de sel marin pur qui, en agissant comme corps inerte, modère par sa présence l'action trop vive du nitre sur la poudre.

L'analyse s'exécute de la manière suivante : on pèse 5 grammes de la poudre à analyser, 5 grammes de carbonate de potasse pur, 5 grammes de nitre et 20 grammes de chlorure de sodium. On mélange intimement ces quatre corps et on les chauffe au rouge dans un creuset. Lorsque la réaction est terminée, on reprend la masse par l'eau et l'on traite cette dissolution par l'acide azotique, qui décompose le carbonate de potasse en excès. La liqueur est alors précipitée par le chlorure de baryum; il se forme du sulfate de baryte insoluble, dont le poids fait connaître la quantité de soufre que contient la poudre (Gay-Lussac).

Pour doser le soufre de la poudre, il est plus commode et en même temps plus exact de faire bouillir un poids connu de poudre avec une dissolution concentrée de permanganate de potasse. Le soufre et le charbon passent à l'état de sulfate et de carbonate de potasse; on ajoute de l'acide chlorhydrique qui dissout l'oxyde de manganèse, et on précipite le sulfate de potasse par le chlorure de baryum.

Pour accélérer l'opération on peut d'abord traiter la poudre par une dissolution bouillante de potasse qui transforme le soufre en sulfure de potassium et en hyposulfite de potasse. Ces composés s'oxydent aisément à froid par le permanganate de potasse qui les change en sulfate.

Ce mode de dosage du soufre s'applique d'ailleurs à la plupart des composés sulfurés (MM. Cloez et Guignet).

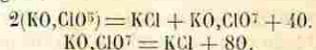
Chlorate de potasse. ClO_3K .

Equivalent = 122,61

Le chlorate de potasse, découvert par Berthollet en 1786, a été désigné d'abord sous le nom de *muriate oxygéné de potasse*. Ce sel est incolore; il cristallise en lames hexagonales symétriques et plus rarement en aiguilles.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il fond à une température d'environ 400° , puis il se dédouble d'abord en perchlorate de potasse et en chlorure de potassium, avec dégagement d'oxygène.

Une chaleur plus intense décompose le perchlorate en chlorure de potassium et oxygène.



La formation du perchlorate, dans la réaction précédente, s'annonce par la production d'un corps blanc qui fond plus difficilement que le chlorate de potasse.

La présence de certains oxydes métalliques, tels que les oxydes de cuivre, de manganèse, facilite beaucoup la décomposition du chlorate de potasse. Sous l'influence de ces oxydes, le chlorate se décompose à une température beaucoup moins élevée, sans produire la plus faible quantité de perchlorate. Aussi profite-t-on souvent de cette propriété pour préparer facilement l'oxygène.

Le chlorate de potasse, en se décomposant, donne 0,3915 de son poids d'oxygène.

Lorsqu'on chauffe le chlorate de potasse dans une cornue de verre, on trouve toujours dans le col de la cornue une substance blanche et pulvérulente, qui n'est autre chose que du chlorate de potasse ou du chlorure de potassium qui ont été entraînés par le dégagement rapide de l'oxygène.

Les cristaux de chlorate de potasse sont anhydres, inaltérables à l'air. La solubilité de ce sel est représentée par les nombres suivants :

100 parties d'eau à	0°	dissolvent	3,33	de chlorate.
—	à 15°,37	—	6,03	—
—	à 24°,43	—	8,44	—
—	à 35°,02	—	12,05	—
—	à 49°,03	—	18,98	—
—	à 74°,83	—	35,40	—
—	à 101°,78	—	69,24	—

(Gay-Lussac.)

On voit donc que le chlorate de potasse doit être considéré comme un sel peu soluble dans l'eau froide et beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante.

Lorsque le chlorate de potasse est pur, sa dissolution ne précipite pas l'azotate d'argent.

Le chlorate de potasse doit être considéré comme un oxydant très-énergique. La dissolution de chlorate de potasse mêlée à une petite quantité d'acide azotique est employée pour produire un grand nombre de phénomènes d'oxydation.

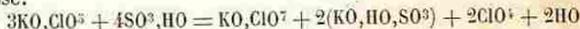
Un mélange de chlorate de potasse et de soufre ou de phosphore détone violemment par le choc. On peut aussi enflammer par une compression subite, des mélanges formés par le chlorate de potasse avec le cinabre, le sulfure de potassium, le sucre, etc.

Le soufre, les corps résineux, s'enflamment lorsqu'on les mêle avec du chlorate de potasse et qu'on humecte le mélange avec de l'acide sulfurique concentré.

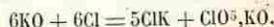
Les matières organiques non azotées, chauffées avec du chlorate de potasse, sont transformées complètement en eau et en acide carbonique.

Ce sel fuse avec vivacité lorsqu'on le jette sur des charbons incandescents.

L'acide sulfurique décompose à froid le chlorate de potasse, qui prend aussitôt une teinte jaune très-foncée, et dégage de l'acide hypochlorique dont l'odeur est caractéristique : cette propriété permet de reconnaître de petites quantités de chlorate de potasse.



Préparation. — On a préparé pendant longtemps le chlorate de potasse en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de carbonate ou d'hydrate de potasse :



On voit que, dans cette opération, le sixième de la potasse seu-

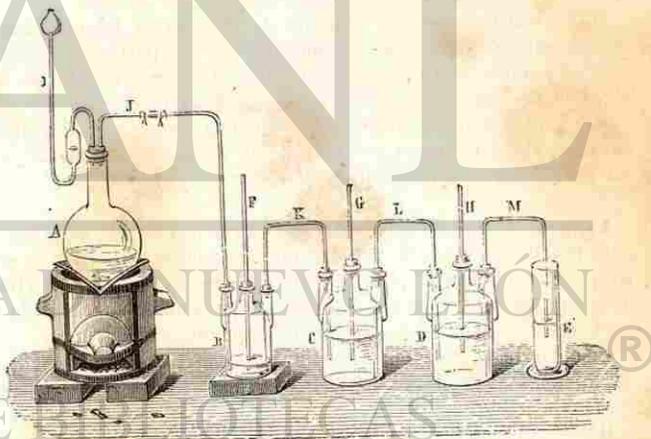


Fig. 14.

lement entre dans le chlorate de potasse, et que les 5/6 forment un produit secondaire, le chlorure de potassium, qui a peu de valeur. Aussi le prix du chlorate de potasse est-il resté pendant longtemps très-élevé. L'appareil employé dans cette préparation est représenté dans la figure 14. A est le ballon de verre dans

lequel on a introduit le peroxyde de manganèse; I, le tube qui sert à verser l'acide chlorhydrique; B, le facon laveur; C, D, F, les flacons qui contiennent les dissolutions de potasse.

On fabrique maintenant le chlorate de potasse par un procédé plus économique.

On fait arriver un excès de chlore dans un lait de chaux, et l'on obtient ainsi de l'hypochlorite de chaux en dissolution dans l'eau.

L'hypochlorite de chaux, n'étant stable qu'à la température ordinaire, se dédouble, à la température de l'ébullition, en chlorure de calcium et en chlorate de chaux.



Cette dissolution concentrée et bouillante est traitée par un sel de potasse (carbonate, sulfate ou chlorure : le chlorure est employé de préférence aux deux autres).

Le chlorate de chaux réagit sur le chlorure de potassium, et produit du chlorate de potasse peu soluble, qui cristallise, et du chlorure de calcium, qui reste dans les eaux mères : $\text{ClO}^2, \text{CaO} + \text{ClK} = \text{ClCa} + \text{ClO}^2, \text{KO}$. Quelques cristallisations débarrassent le chlorate de potasse des sels étrangers qu'il peut retenir.

On obtient facilement le chlorate de potasse en faisant passer un courant de chlore dans un mélange de 7,6 parties de carbonate de potasse, et 16,8 parties de chaux hydratée; il se forme du chlorate de potasse, du carbonate de chaux et du chlorure de calcium; on traite la masse par l'eau bouillante, qui dissout le chlorure de calcium et le chlorate de potasse : ce dernier sel est purifié par la cristallisation (MM. Graham et Liebig).

Usages. — On a essayé de faire entrer le chlorate de potasse dans la fabrication de la poudre; mais la poudre faite avec ce sel n'a pu être employée, parce qu'elle était inflammable par le choc ou le frottement, et que sa fabrication présentait de grands dangers. On a d'ailleurs constaté que cette poudre est brisante.

Le chlorate de potasse est employé pour la préparation d'amorces fulminantes, et d'un certain nombre de poudres utilisées dans les feux d'artifices.

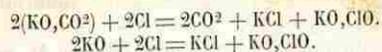
Il sert aussi dans la fabrication des allumettes au phosphore amorphe.

Hypochlorite de potasse. ClO, KO .

Équiv. = 90,61.

Ce sel possède une odeur de chlore qui rappelle celle de l'acide hypochloreux. Il est très-peu stable, détruit la plupart des substances organiques, et notamment les matières colorantes.

On l'obtient en faisant passer du chlore dans une dissolution étendue de potasse ou de carbonate de potasse, mais il est alors accompagné de chlorure de potassium; ce mélange est connu sous le nom d'eau de Javelle :



On prépare aujourd'hui industriellement l'hypochlorite de potasse en décomposant l'hypochlorite de chaux par le sulfate ou le carbonate de potasse.



L'eau de Javelle est employée comme décolorant et comme désinfectant.

SULFATES DE POTASSE

L'acide sulfurique forme avec la potasse deux combinaisons : le sulfate de potasse neutre SO^3, KO et le sulfate acide $2\text{SO}^3, \text{KO}, \text{HO}$.

Sulfate neutre de potasse. SO^3, KO .

Équiv. = 87, 11.

Ce sel est anhydre; il cristallise en prismes à six faces terminés par des pyramides hexaèdres. Les cristaux sont durs et croquent sous la dent; ils décrépitent quand on les chauffe, résistent à la température la plus élevée sans se décomposer, et entrent alors en fusion.

La solubilité de ce sel croit proportionnellement à la température :

100 parties à	0°	dissolvent	8,36	de sulfate de potasse.
	à 12° 7'		10,5	
	à 43°		16,9	
	à 101° 5'		26,3	

(Gay-Lussac.)

Le sulfate de potasse est complètement insoluble dans l'alcool; il est également insoluble dans une dissolution concentrée de potasse.

Nous avons vu, à propos du chlorure de potassium, qu'on obtient du sulfate de potasse dans le traitement des cendres de varechs et des salins de betteraves.

On s'en procure encore une certaine quantité en soumettant le chlorure de potassium à l'action de l'acide sulfurique.

Le sulfate de potasse sert principalement à la préparation de l'alun.

Bisulfate de potasse. $2\text{SO}^3, \text{KO}, \text{HO}$.

Équiv. — 136, 11.

Le bisulfate de potasse cristallise en fines aiguilles; il est fusible à 200° et décomposable au rouge en acide sulfurique anhydre et en sulfate neutre de potasse.

Le bisulfate de potasse forme le résidu de la préparation de l'acide azotique par le nitre. On peut l'obtenir en traitant par un excès d'acide sulfurique le sulfate neutre de potasse.

La propriété du bisulfate de potasse de se décomposer au rouge en acide sulfurique et sulfate neutre est utilisée dans certaines analyses minérales : on conçoit en effet que certains corps, qui ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique monohydraté dont l'action ne peut s'exercer au delà de 325° , point d'ébullition de cet acide, se trouvent au contraire attaqués lorsqu'on les calcine avec le bisulfate de potasse, qui ne dégage l'acide sulfurique ou ses éléments que vers 600° .

CARBONATES DE POTASSE

L'acide carbonique se combine avec la potasse en trois proportions pour former le carbonate neutre de potasse CO^2, KO , le sesquicarbonate de potasse $3\text{CO}^2, 2\text{KO}$, et le bicarbonate de potasse $2\text{CO}^2, \text{KO}$.

Carbonate neutre de potasse. CO^2, KO .

Équiv. = 69, 11.

On appelait autrefois ce sel *alcali végétal*, *sel de tartre*, *alcali dulcifié*. Dans le commerce on le nomme ordinairement *potasse*.

Propriétés. — Le carbonate neutre de potasse a une saveur âcre et légèrement caustique. Il est très-soluble dans l'eau et déliquescant; l'eau en dissout, à la température ordinaire, un poids égal au sien; sa réaction est fortement alcaline. Il cristallise difficilement et forme des tables rhomboïdales qui contiennent 2 équivalents d'eau.

Le carbonate neutre de potasse est insoluble dans l'alcool. Il fond à la température rouge, et n'est pas décomposé par la chaleur seule; mais lorsqu'on le soumet à l'action de la vapeur d'eau, il est décomposé et se transforme en hydrate de potasse.

Le charbon, à une température très-élevée, agit sur le carbonate de potasse et met le potassium en liberté; c'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation ordinaire du potassium.

La chaux, en présence de l'eau, transforme le carbonate de potasse en hydrate de potasse.

Préparation industrielle. — Les végétaux contiennent de la

potasse unie à divers acides organiques, tels que les acides acétique, malique, oxalique, tartrique, etc. Lorsqu'on soumet ces sels à la calcination, on les décompose en carbonate de potasse qui se retrouve dans la cendre du végétal.

La potasse du commerce n'est autre que la partie soluble des cendres que l'on a évaporée à siccité.

Le carbonate de potasse provenant des cendres lessivées n'est pas pur; il est toujours mélangé à différents sels solubles, tels que le chlorure, le sulfate et le silicate potassiques.

La partie insoluble de ces cendres est principalement formée de carbonate de chaux avec un peu de phosphate de chaux et de silice.

Toutes les plantes ne laissent pas la même quantité de cendres; les plantes herbacées en donnent plus que les plantes ligneuses. De plus, les différentes parties d'une même plante n'en fournissent pas la même proportion : dans les arbres, l'écorce en donne plus que les feuilles, celles-ci plus que les branches, et les branches plus que le tronc.

La quantité de carbonate de potasse réel contenue dans les potasses du commerce varie suivant les essences de bois qui ont produit les cendres. La potasse la plus pure est celle qui provient des cendres de bouleau, et la moins pure, celle du pin (Berthier). On peut dire que 100 kilogrammes de cendres donnent ordinairement 10 kilogrammes environ d'un résidu soluble qui porte le nom de *salin*.

Le salin est ordinairement coloré en brun par des matières organiques; lorsqu'il a été calciné au contact de l'air, il devient blanc, et on lui donne le nom de *potasse perlasse*.

Les potasses portent, dans le commerce, des noms qui rappellent leur origine.

On connaît les potasses *d'Amérique*, *de Russie*, *des Vosges*, *de Trèves*, etc.

Pour purifier les potasses du commerce, on les traite par leur poids d'eau froide; le carbonate de potasse se dissout presque seul, le sulfate de potasse et le chlorure de potassium étant très-peu solubles dans une dissolution de carbonate de potasse. La liqueur décantée et évaporée constitue la potasse raffinée ou le carbonate de potasse du commerce.

Tout le carbonate de potasse que consomme l'industrie ne provient plus aujourd'hui seulement du lessivage des cendres des végétaux. On en extrait une grande quantité des salins de betteraves, comme nous l'avons dit déjà en parlant du chlorure de potassium. On en prépare encore à l'aide du sulfate de potasse par un procédé calqué sur celui que nous indiquerons pour le carbonate de soude. Enfin, depuis quelques années, M. Maumené obtient du carbonate de potasse très-pur par le lavage à froid des laines en suint.

Bisulfate de potasse. $2SO^2, KO, HO.$

Équiv. — 136, 11.

Le bisulfate de potasse cristallise en fines aiguilles; il est fusible à 200° et décomposable au rouge en acide sulfurique anhydre et en sulfate neutre de potasse.

Le bisulfate de potasse forme le résidu de la préparation de l'acide azotique par le nitre. On peut l'obtenir en traitant par un excès d'acide sulfurique le sulfate neutre de potasse.

La propriété du bisulfate de potasse de se décomposer au rouge en acide sulfurique et sulfate neutre est utilisée dans certaines analyses minérales : on conçoit en effet que certains corps, qui ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique monohydraté dont l'action ne peut s'exercer au delà de 325° , point d'ébullition de cet acide, se trouvent au contraire attaqués lorsqu'on les calcine avec le bisulfate de potasse, qui ne dégage l'acide sulfurique ou ses éléments que vers 600° .

CARBONATES DE POTASSE

L'acide carbonique se combine avec la potasse en trois proportions pour former le carbonate neutre de potasse CO^2, KO , le sesquicarbonate de potasse $3CO^2, 2KO$, et le bicarbonate de potasse $2CO^2, KO$.

Carbonate neutre de potasse. $CO^2, KO.$

Équiv. = 69, 11.

On appelait autrefois ce sel *alcali végétal*, *sel de tartre*, *alcali dulcifié*. Dans le commerce on le nomme ordinairement *potasse*.

Propriétés. — Le carbonate neutre de potasse a une saveur âcre et légèrement caustique. Il est très-soluble dans l'eau et déliquescant; l'eau en dissout, à la température ordinaire, un poids égal au sien; sa réaction est fortement alcaline. Il cristallise difficilement et forme des tables rhomboïdales qui contiennent 2 équivalents d'eau.

Le carbonate neutre de potasse est insoluble dans l'alcool. Il fond à la température rouge, et n'est pas décomposé par la chaleur seule; mais lorsqu'on le soumet à l'action de la vapeur d'eau, il est décomposé et se transforme en hydrate de potasse.

Le charbon, à une température très-élevée, agit sur le carbonate de potasse et met le potassium en liberté; c'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation ordinaire du potassium.

La chaux, en présence de l'eau, transforme le carbonate de potasse en hydrate de potasse.

Préparation industrielle. — Les végétaux contiennent de la

potasse unie à divers acides organiques, tels que les acides acétique, malique, oxalique, tartrique, etc. Lorsqu'on soumet ces sels à la calcination, on les décompose en carbonate de potasse qui se retrouve dans la cendre du végétal.

La potasse du commerce n'est autre que la partie soluble des cendres que l'on a évaporée à siccité.

Le carbonate de potasse provenant des cendres lessivées n'est pas pur; il est toujours mélangé à différents sels solubles, tels que le chlorure, le sulfate et le silicate potassiques.

La partie insoluble de ces cendres est principalement formée de carbonate de chaux avec un peu de phosphate de chaux et de silice.

Toutes les plantes ne laissent pas la même quantité de cendres; les plantes herbacées en donnent plus que les plantes ligneuses. De plus, les différentes parties d'une même plante n'en fournissent pas la même proportion : dans les arbres, l'écorce en donne plus que les feuilles, celles-ci plus que les branches, et les branches plus que le tronc.

La quantité de carbonate de potasse réel contenue dans les potasses du commerce varie suivant les essences de bois qui ont produit les cendres. La potasse la plus pure est celle qui provient des cendres de bouleau, et la moins pure, celle du pin (Berthier). On peut dire que 100 kilogrammes de cendres donnent ordinairement 10 kilogrammes environ d'un résidu soluble qui porte le nom de *salin*.

Le salin est ordinairement coloré en brun par des matières organiques; lorsqu'il a été calciné au contact de l'air, il devient blanc, et on lui donne le nom de *potasse perlasse*.

Les potasses portent, dans le commerce, des noms qui rappellent leur origine.

On connaît les potasses *d'Amérique*, *de Russie*, *des Vosges*, *de Trèves*, etc.

Pour purifier les potasses du commerce, on les traite par leur poids d'eau froide; le carbonate de potasse se dissout presque seul, le sulfate de potasse et le chlorure de potassium étant très-peu solubles dans une dissolution de carbonate de potasse. La liqueur décantée et évaporée constitue la potasse raffinée ou le carbonate de potasse du commerce.

Tout le carbonate de potasse que consomme l'industrie ne provient plus aujourd'hui seulement du lessivage des cendres des végétaux. On en extrait une grande quantité des salins de betteraves, comme nous l'avons dit déjà en parlant du chlorure de potassium. On en prépare encore à l'aide du sulfate de potasse par un procédé calqué sur celui que nous indiquerons pour le carbonate de soude. Enfin, depuis quelques années, M. Maumené obtient du carbonate de potasse très-pur par le lavage à froid des laines en suint.

Préparation du carbonate de potasse pur. — On prépare le carbonate de potasse parfaitement pur par l'un des procédés suivants :

1° On trouve dans le commerce du bicarbonate de potasse, que l'on peut facilement purifier par cristallisation : en soumettant ce sel à une légère calcination dans un creuset de platine, on le transforme en carbonate neutre de potasse.

2° On peut encore obtenir du carbonate de potasse en soumettant à la calcination de la crème de tartre (bitartrate de potasse). Le produit ainsi préparé porte le nom de *potasse du tartre*.

La manière la plus sûre d'obtenir du carbonate de potasse pur consiste à décomposer, par la chaleur, l'oxalate de potasse.

On obtient encore du carbonate de potasse en calcinant un mélange de bitartrate et d'azotate de potasse $C^2H^2O^{10}, KO, HO + 2 (AzO^3, KO) = 3(CO^2KO) + 5 CO^2 + 5HO + Az$. Le produit de la calcination jouit de propriétés différentes suivant les proportions de bitartrate de potasse et de nitre qui ont été employées.

On donne le nom de *flux noir* au produit de la calcination d'un mélange de poids égaux de crème de tartre et d'azotate de potasse. Le flux noir contient toujours un excès de charbon qui n'a pas brûlé : il est employé dans les essais par voie sèche comme réductif et comme fondant.

Le *flux blanc* s'obtient en calcinant 1 partie de crème de tartre et 2 parties d'azotate de potasse. Il n'agit que comme fondant et non comme réductif, parce qu'il ne contient pas de charbon libre.

Ces produits ne renferment pas seulement du carbonate de potasse : le flux noir contient du cyanure de potassium, produit par la combinaison du carbone et de l'azote en présence de l'alcali ; quant au flux blanc, il renferme souvent un peu d'azotite de potasse.

Usages. — Le carbonate neutre de potasse est surtout employé dans la fabrication des savons mous, dans celle du cristal, du verre de Bohême, du cyanoferrure de potassium et des silicates. Il sert aussi quelquefois à transformer en azotate de potasse les azotates de chaux et de magnésie contenus dans les matériaux salpêtrés.

Bicarbonate de potasse. $2CO^2, KO, HO$.

Équiv. = 100,11.

Le bicarbonate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux, qui contiennent un équivalent d'eau. Sa réaction est alcaline. Chauffé à 100°, il perd son eau et dégage de l'acide carbonique. Il est inaltérable à l'air, et beaucoup moins soluble dans l'eau que le carbonate neutre de potasse ; il ne se dissout que dans quatre fois son poids d'eau froide.

Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, on le transforme d'abord en sesquicarbonate, et ensuite en carbonate neutre. Toutefois cette décomposition s'effectue avec assez de lenteur pour qu'on puisse purifier le bicarbonate de potasse sans perte considérable, en le laissant se déposer d'une dissolution bouillante.

Les sels de magnésie, qui sont immédiatement précipités par le carbonate neutre de potasse, ne sont pas troublés par le bicarbonate : cette propriété permet de distinguer facilement ces deux sels l'un de l'autre.

On prépare le bicarbonate de potasse en soumettant le carbonate neutre de potasse à l'action de l'acide carbonique.

Le bicarbonate de potasse est employé dans le traitement de la goutte et de la gravelle.

Sesquicarbonate de potasse. $3CO^2, 2KO$.

On prépare ce sel en faisant bouillir pendant quelque temps une dissolution de bicarbonate de potasse, ou en dissolvant dans l'eau 100 parties de carbonate neutre et 131 parties de bicarbonate, et faisant cristalliser la liqueur.

Le sesquicarbonate de potasse présente des caractères qui rappellent à la fois ceux du carbonate neutre et ceux du bicarbonate de potasse.

ESSAIS DES POTASSES DU COMMERCE.

Alcalimétrie.

On donne le nom d'*alcalimétrie* aux opérations analytiques qui ont pour but de déterminer la quantité réelle d'alcali carbonaté ou libre contenu dans les carbonates de potasse et de soude du commerce.

Ces sels ne sont presque jamais purs. Ils renferment ordinairement des matières insolubles, de l'eau, des chlorures et des sulfates. Dans la plupart des cas, le seul produit important à doser dans la potasse ou la soude du commerce est l'alcali libre ou carbonaté ; les autres substances ont peu de valeur, et l'on ne cherche pas à en évaluer la proportion dans les essais alcalimétriques. ®

Le principe de l'alcalimétrie est fort simple. Étant donnée une dissolution étendue d'alcali libre, de carbonate, de chlorure et de sulfate de potasse ou de soude, si l'on introduit dans ce mélange un acide étendu, l'acide sulfurique, par exemple, cet acide porte uniquement son action sur l'alcali libre ou carbonaté : tant que l'acide n'est pas en assez grande quantité pour produire un sulfate neutre de la formule SO^2, MO , la liqueur possède une réaction alcaline ; lorsque la base est saturée, la liqueur devient neutre aux papiers réactifs ; mais pour peu qu'on dépasse le terme de satura-

tion, et que l'on ajoute une quantité d'acide sulfurique plus grande que celle qu'il faut employer pour produire le sel neutre SO^3, MO , la liqueur rougit le papier bleu de tournesol : ce caractère indique la fin de l'opération. On déduit facilement du volume de liqueur acide employé le *titre pondéral* d'une potasse, c'est-à-dire le nombre de centièmes de potasse pure qu'elle contient.

Supposons qu'une potasse du commerce, qui est en général impure, soit au contraire parfaitement pure et représente un équivalent de carbonate de potasse CO^2, KO ; il faudra évidemment un équivalent d'acide sulfurique SO^3, HO , ou 49 grammes, pour décomposer un équivalent de ce sel, contenant 47^{gr},11 ou un équivalent d'oxyde de potassium pur. On aura $\text{CO}^2, \text{KO} + \text{SO}^3, \text{HO} = \text{SO}^3, \text{KO} + \text{CO}^2 + \text{HO}$.

Descroizilles introduisit un grand perfectionnement dans les analyses alcalimétriques, et les rendit véritablement pratiques, en substituant aux pesées les mesures de volumes; il proposa le premier de déterminer la proportion d'acide sulfurique, en mesurant le volume de cet acide qu'il faut employer pour opérer la saturation, au lieu de le peser comme on l'avait fait avant lui.

Enfin Gay-Lussac, conservant le principe de Descroizilles, apporta de nouveaux perfectionnements aux analyses alcalimétriques et les rendit à la fois faciles et exactes. Nous emprunterons au travail de Gay-Lussac les détails suivants.

On pèse 47^{gr},11 de la potasse à essayer; on la dissout dans une quantité d'eau telle que la dissolution occupe un demi-litre ou 500 centimètres cubes, et, au moyen d'une pipette de 50 centimètres cubes, on en prélève la dixième partie, contenant par conséquent 4^{gr},711 de potasse qu'on transporte dans le vase où la neutralisation doit être faite.

On peut donc faire ainsi dix analyses avec un seul échantillon : au lieu d'employer, pour la saturation, de l'acide sulfurique concentré, on se sert d'acide étendu; l'acide est préparé avec 4^{gr},9 d'acide sulfurique monohydraté SO^3, HO dissous dans une quantité d'eau telle que le mélange occupe à la température de + 15° un volume de 50 centimètres cubes.

Pour préparer une certaine quantité de cet acide faible, qu'on appelle *acide sulfurique normal*, on dissout 98 grammes d'acide sulfurique monohydraté dans l'eau, de manière à compléter le volume d'un litre.

Pour apprécier le volume d'acide sulfurique nécessaire pour saturer la potasse, on introduit l'acide sulfurique normal dans une burette graduée qui porte le nom de *burette alcalimétrique* (fig. 18).

La burette alcalimétrique de Gay-Lussac est divisée en demi-centimètres cubes. Cent divisions de cette burette contiennent donc

50 centimètres cubes d'acide normal représentant 4^{gr},9 d'acide sulfurique monohydraté. Il est donc évident qu'une potasse essayée sous le poids de 4^{gr},711 qui exigerait pour sa neutralisation les 100 divisions d'acide sulfurique normal contenues dans la burette, serait de la potasse absolument pure, et qu'une autre potasse qui

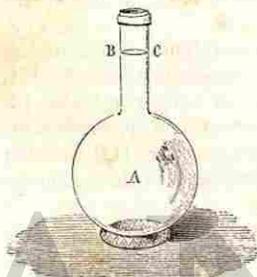


Fig. 15.

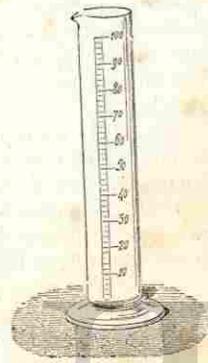


Fig. 16.



Fig. 17.



Fig. 18.

exigerait 60 divisions d'acide normal contiendrait seulement 60 pour 100 de son poids de potasse réelle. Ces divisions ou degrés de la burette alcalimétrique expriment donc le *titre pondéral* de l'alcali soumis à l'expérience : 60 divisions de la burette indiquent que la potasse essayée contient par quintal métrique 60 kilogrammes de potasse pure.



Fig. 19.

Il ne faut pas confondre le titre pondéral avec le degré alcalimétrique d'un alcali.

Le *degré alcalimétrique* de Descroizilles n'a pas la même valeur que le degré centésimal : dans le procédé de Descroizilles, au lieu d'opérer dans chaque essai sur 4^{gr},711 de potasse, on opérât sur 5 grammes, et le degré alcalimétrique était le nombre de divisions d'acide sulfurique dilué, contenant 100 grammes d'acide monohydraté par litre, qu'il fallait employer à leur neutralisation. Quand on dit qu'un alcali marque 60 degrés alcalimétriques, cela signifie que 100 kilogrammes de la potasse essayée contiennent en potasse une quantité pouvant saturer 60 kilogrammes d'acide sulfurique concentré.

Détermination du titre pondéral d'une potasse.

Pour déterminer le titre pondéral d'une potasse, on prélève plusieurs échantillons de la potasse à essayer; ces échantillons sont mêlés ensemble, réduits en poudre, et l'on en pèse 47^{gr},11. Cette quantité est introduite dans une éprouvette à pied (fig. 16) qui contient un demi-litre jusqu'à un trait marqué à la partie supérieure; on y verse 3 ou 4 décilitres d'eau, et l'on facilite la dissolution du sel en l'écrasant avec une baguette de verre. Lorsque la dissolution est faite, cette baguette est lavée avec soin, et l'on complète le demi-litre en ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la surface du liquide affleure le trait.

On prend la dixième partie de la dissolution précédente, au moyen d'une pipette qui contient 50 centimètres cubes (fig. 17). On vide la pipette dans un vase de forme cylindrique (fig. 19) qu'on place sur une feuille de papier blanc, afin d'apprécier aisément les changements de couleur que doit éprouver la dissolution alcaline, qu'on a eu soin de colorer légèrement en bleu avec du tournesol.

Après cette opération préliminaire, on remplit une burette graduée (fig. 18) jusqu'à son zéro, avec de l'acide sulfurique normal, et l'on verse peu à peu cet acide dans le vase, auquel on imprime un mouvement giratoire.

La teinture de tournesol ne change pas d'abord de couleur, et l'acide carbonique ne se dégage pas, parce que cet acide se porte sur le carbonate de potasse qui n'a pas encore été décomposé et produit du bicarbonate de potasse. Mais lorsque la moitié de la saturation est dépassée, qu'elle est arrivée au 11/20 environ, l'acide carbonique commence à se dégager et la liqueur prend une teinte d'un *rouge vineux* due à l'acide carbonique. On continue alors à verser l'acide normal, sans cesser d'agiter la liqueur; on l'essaye de temps en temps, en y plongeant une baguette de verre et en faisant avec cette baguette un trait sur un papier bleu de tournesol. Tant que la marque laissée sur le papier ne se colore pas en rouge d'une manière permanente, c'est que la réaction acide est due à l'acide carbonique et qu'il reste encore du carbonate à décomposer; mais lorsque la liqueur prend subitement la teinte *pelure d'oignon* et que le trait rouge fait sur le papier devient *persistant*, l'opération peut être considérée comme terminée.

On lit alors sur la burette le nombre des divisions employées à la saturation: s'il a fallu, par exemple, 55 divisions, c'est que la potasse contenait les 55 centièmes de son poids d'*alcali réel*.

Ordinairement, on ne se contente pas d'un seul essai; on en fait deux ou trois: le premier sert à indiquer approximativement la limite de la saturation qu'on atteint avec plus d'exactitude en

répétant l'expérience. Cette analyse ne demande que quelques minutes et donne à 4 ou 5 millièmes près le titre réel d'un alcali.

Si l'on veut rendre les analyses alcalimétriques très-exactes, il est indispensable de faire éprouver au titre observé une légère correction.

Pour reconnaître le moment où le carbonate de potasse est complètement décomposé, on est obligé d'ajouter un petit excès d'acide sulfurique, afin de donner à la liqueur une teinte pelure d'oignon; le titre obtenu est donc toujours trop fort: pour le rendre exact, il faut déterminer la quantité d'acide sulfurique qui a été ajoutée en excès.

Supposons que, la dissolution étant neutre, on ajoute deux gouttes d'acide sulfurique en excès, afin d'obtenir une liqueur qui produise sur le papier de tournesol des traits rouges persistants; pour déterminer la valeur de ces deux gouttes et les retrancher de l'indication donnée par la burette, on examine combien il faut de gouttes d'acide normal pour représenter une division de la burette, et on calcule la fraction de centimètre cube que représentent les gouttes d'acide employées pour rendre la teinte rouge persistante. Si, par exemple, chaque demi-centimètre cube, ou chaque grande division de la burette, représente 10 gouttes, dans l'exemple que nous avons choisi, il faudra retrancher deux dixièmes de division pour obtenir le titre réel.

Le titre, au lieu d'être 55, sera $55 - 0,2 = 54,8$.

La potasse contiendra donc 54,8 pour 100 de son poids d'alcali réel, ou 548 kilogrammes par 1000 kilogrammes.

Silicates de potasse.

La silice paraît se combiner avec la potasse en un grand nombre de proportions. Si l'on fond une partie de silice avec quatre parties d'hydrate de potasse et que l'on reprenne la masse par l'eau, on obtient une liqueur qui donne par l'évaporation de petits cristaux nacrés de silicate de potasse.

Les anciens chimistes donnaient le nom de *liqueur des cailloux* aux dissolutions de silicate de potasse.

Le silicate de potasse est quelquefois nommé *verre soluble*.

Les corps organiques qu'on a trempés dans une dissolution de verre soluble et ensuite desséchés, ne brûlent plus avec flamme.

On peut donc employer le verre soluble pour préserver de l'incendie le bois qui entre dans les constructions et les tissus inflammables (M. Fuchs).

En effet, les matières qui sont revêtues de cet enduit éprouvent une véritable distillation, mais ne peuvent brûler avec flamme, ce qui empêche le feu développé sur un point de se propager au delà.

On prépare d'une manière économique le verre soluble en faisant fondre ensemble, pendant six heures, dans un creuset de terre réfractaire, 10 parties de carbonate de potasse, 15 parties de quartz pulvérisé et 1 partie de charbon. La masse que l'on obtient présente un aspect vitreux : elle est colorée en noir par le charbon qui s'y trouve en excès; elle se dissout presque entièrement dans l'eau bouillante; sa dissolution est fortement alcaline.

Le silicate de potasse possède une tendance remarquable à former des silicates doubles; il entre dans la composition du verre de Bohême et dans celle du cristal.

M. Kuhlmann a proposé d'employer le silicate de potasse en dissolution pour durcir les pierres tendres, facilement altérables. Dans ces conditions, il se forme lentement à la surface de la pierre une couche très-dure de silicate de chaux. Ce mode de conservation a été appliqué aux bâtiments du nouveau Louvre.

SODIUM. Na.

Équiv. — 23.

État naturel. — Le sodium est abondamment répandu dans la nature, à l'état de chlorure de sodium, principalement dans les eaux de la mer.

Propriétés. — Le sodium est mou et malléable comme la cire à la température ordinaire, dur et cassant au-dessous de 0°; il a l'éclat et la couleur de l'argent, au moment où il vient d'être coupé; mais il se ternit presque immédiatement au contact de l'air humide. Sa densité est 0,970. Il entre en fusion à 95°,6 et se volatilise à une température rouge.

Le sodium est moins volatil que le potassium. Il décompose l'eau, comme ce dernier métal, à la température ordinaire. Lorsqu'on jette sur l'eau un morceau de sodium, il se fait un vif dégagement d'hydrogène; mais la chaleur produite par l'action de ce métal sur l'eau n'étant pas aussi forte que pour le potassium, le gaz ne s'enflamme pas.

Si l'on rend l'eau visqueuse en y dissolvant de la gomme, afin de ralentir le mouvement du métal, ou que l'on jette le sodium dans un verre qui ne contient que quelques gouttes d'eau, il y a moins de perte de chaleur, le métal devient incandescent, et détermine bientôt l'inflammation de l'hydrogène, qui brûle alors avec une flamme jaune due à la présence des vapeurs de sodium.

Les autres propriétés du sodium se rapprochent entièrement de celles du potassium.

La grande affinité du sodium pour l'oxygène fait employer ce métal comme réducteur. Nous avons déjà vu qu'il était utilisé pour obtenir le bore et le silicium; aujourd'hui l'industrie en consomme de grandes quantités dans la préparation de l'aluminium et du magnésium. Le sodium est en effet pour ces applications préféré au potassium, comme étant d'un maniement plus facile: il est moins altérable que celui-ci, il peut être chauffé au delà de son point de fusion, sans prendre feu; enfin, ayant un équivalent

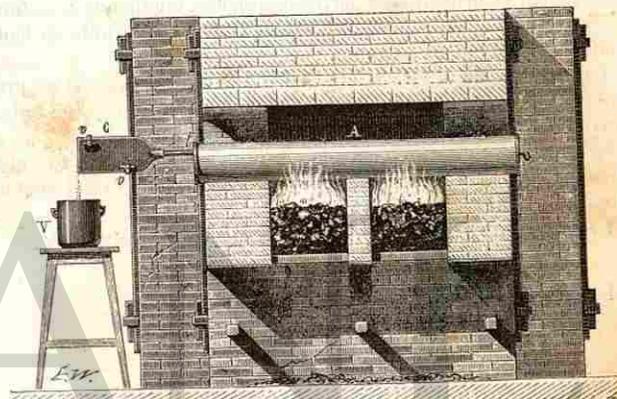


Fig. 20.

plus faible, il en faut de moindres quantités pour produire des effets analogues.

Préparation. — Ce corps a été isolé par Davy, en 1807, en décomposant la soude par la pile. Peu de temps après, Thénard et Gay-Lussac obtinrent le sodium par le procédé qui leur avait servi à préparer le potassium.

On prépara ensuite le sodium par le procédé de M. Brunner, en décomposant le carbonate de soude par le charbon, à l'aide de l'appareil que nous avons décrit en traitant de la préparation du potassium, mais ce procédé ne donnait pas de bons résultats.

D'importants perfectionnements ont été apportés récemment à la préparation du sodium et permettent d'obtenir facilement ce métal par grandes quantités. Dans le procédé de M. Brunner, le charbon tend à surnager le carbonate de soude fondu, de sorte que la décomposition de ce sel ne s'opère qu'à la surface du bain est nécessairement très-lente. Mais si l'on ajoute au mélange une certaine quantité de craie (carbonate de chaux), le charbon reste intimement mélangé au carbonate de soude; la réduction de ce sel s'o-

On prépare d'une manière économique le verre soluble en faisant fondre ensemble, pendant six heures, dans un creuset de terre réfractaire, 10 parties de carbonate de potasse, 15 parties de quartz pulvérisé et 1 partie de charbon. La masse que l'on obtient présente un aspect vitreux : elle est colorée en noir par le charbon qui s'y trouve en excès; elle se dissout presque entièrement dans l'eau bouillante; sa dissolution est fortement alcaline.

Le silicate de potasse possède une tendance remarquable à former des silicates doubles; il entre dans la composition du verre de Bohême et dans celle du cristal.

M. Kuhlmann a proposé d'employer le silicate de potasse en dissolution pour durcir les pierres tendres, facilement altérables. Dans ces conditions, il se forme lentement à la surface de la pierre une couche très-dure de silicate de chaux. Ce mode de conservation a été appliqué aux bâtiments du nouveau Louvre.

SODIUM. Na.

Équiv. — 23.

État naturel. — Le sodium est abondamment répandu dans la nature, à l'état de chlorure de sodium, principalement dans les eaux de la mer.

Propriétés. — Le sodium est mou et malléable comme la cire à la température ordinaire, dur et cassant au-dessous de 0°; il a l'éclat et la couleur de l'argent, au moment où il vient d'être coupé; mais il se ternit presque immédiatement au contact de l'air humide. Sa densité est 0,970. Il entre en fusion à 95°,6 et se volatilise à une température rouge.

Le sodium est moins volatil que le potassium. Il décompose l'eau, comme ce dernier métal, à la température ordinaire. Lorsqu'on jette sur l'eau un morceau de sodium, il se fait un vif dégagement d'hydrogène; mais la chaleur produite par l'action de ce métal sur l'eau n'étant pas aussi forte que pour le potassium, le gaz ne s'enflamme pas.

Si l'on rend l'eau visqueuse en y dissolvant de la gomme, afin de ralentir le mouvement du métal, ou que l'on jette le sodium dans un verre qui ne contient que quelques gouttes d'eau, il y a moins de perte de chaleur, le métal devient incandescent, et détermine bientôt l'inflammation de l'hydrogène, qui brûle alors avec une flamme jaune due à la présence des vapeurs de sodium.

Les autres propriétés du sodium se rapprochent entièrement de celles du potassium.

La grande affinité du sodium pour l'oxygène fait employer ce métal comme réducteur. Nous avons déjà vu qu'il était utilisé pour obtenir le bore et le silicium; aujourd'hui l'industrie en consomme de grandes quantités dans la préparation de l'aluminium et du magnésium. Le sodium est en effet pour ces applications préféré au potassium, comme étant d'un maniement plus facile: il est moins altérable que celui-ci, il peut être chauffé au delà de son point de fusion, sans prendre feu; enfin, ayant un équivalent

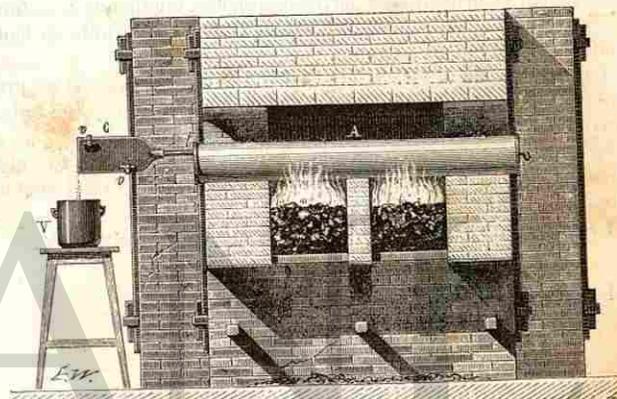


Fig. 20.

plus faible, il en faut de moindres quantités pour produire des effets analogues.

Préparation. — Ce corps a été isolé par Davy, en 1807, en décomposant la soude par la pile. Peu de temps après, Thénard et Gay-Lussac obtinrent le sodium par le procédé qui leur avait servi à préparer le potassium.

On prépara ensuite le sodium par le procédé de M. Brunner, en décomposant le carbonate de soude par le charbon, à l'aide de l'appareil que nous avons décrit en traitant de la préparation du potassium, mais ce procédé ne donnait pas de bons résultats.

D'importants perfectionnements ont été apportés récemment à la préparation du sodium et permettent d'obtenir facilement ce métal par grandes quantités. Dans le procédé de M. Brunner, le charbon tend à surnager le carbonate de soude fondu, de sorte que la décomposition de ce sel ne s'opère qu'à la surface du bain est nécessairement très-lente. Mais si l'on ajoute au mélange une certaine quantité de craie (carbonate de chaux), le charbon reste intimement mélangé au carbonate de soude; la réduction de ce sel s'o-

père beaucoup plus vite et à une température moins élevée. La proportion de craie doit être à peu près le dixième du poids total du mélange.

Le mélange, formé de 100 parties de carbonate de soude, 45 parties de houille et 15 parties de craie, est chauffé dans des cylindres de tôle A, placés horizontalement dans un long fourneau à reverbère (fig. 20). Quand le sodium commence à se dégager, on adapte aux tubes à dégagement très-courts que portent les cylindres des récipients Donny et Mareska, disposés de champ. Les gaz s'échappent et brûlent à la partie supérieure, tandis que le sodium condensé coule par la partie inférieure dans une marmite en fonte contenant de l'huile de naphte.

Les travaux de M. H. Sainte-Claire Deville ont permis de préparer ce métal industriellement et de l'employer aujourd'hui à l'extraction de plusieurs autres métaux.

Grâce à ces perfectionnements, le kilogramme de sodium, qui, au commencement du siècle, valait 10 000 francs, revient aujourd'hui à 9 fr. 25.

Le sodium en se combinant avec l'oxygène forme les oxydes :



Le peroxyde NaO^2 n'a pas d'usage.

Soude. NaO .

Équiv. = 31.

On peut obtenir la soude anhydre NaO , en chauffant un équivalent de sodium dans une quantité d'oxygène représentée par l'équivalent de ce gaz.

L'hydrate de soude s'obtient, comme l'hydrate de potasse, par la décomposition du carbonate de soude par la chaux. Il se forme du carbonate de chaux et de l'hydrate de soude qui porte le nom de *soude à la chaux*. Cet hydrate, purifié par l'alcool, donne la *soude à l'alcool*.

On peut encore obtenir une dissolution de soude pure, en calcinant l'azotate de soude avec du bioxyde de manganèse, et reprenant la masse par l'eau (Wöhler).

L'hydrate de soude produit, comme l'hydrate de potasse, une élévation considérable de température en se dissolvant dans l'eau.

On peut facilement distinguer l'un de l'autre ces deux hydrates en les abandonnant à l'air; la potasse reste déliquescence, tandis que la soude, après s'être d'abord liquéfiée, absorbe peu à peu l'acide carbonique de l'air, et se transforme en carbonate de soude, qui est efflorescent et tombe bientôt en poussière.

L'action des différents métalloïdes sur la soude est exactement la même que sur la potasse.

Les dissolutions de soude obtenues directement en traitant le carbonate par la chaux sont employées dans l'industrie, pour la fabrication des savons durs.

Caractères distinctifs des sels de soude.

Les sels de soude ne présentent pas des caractères bien tranchés. Après s'être assuré qu'un sel ne précipite pas par les carbonates solubles, et qu'il est par conséquent à base de potasse, de soude, de lithine ou d'ammoniaque, on examine successivement les caractères des sels d'ammoniaque, de potasse et de lithine, et l'on reconnaît que le sel est à base de soude, lorsqu'il ne présente aucune des propriétés des sels formés par les trois bases précédentes.

Il existe cependant deux moyens directs de caractériser les sels de soude.

1° Le periodate de potasse basique, en dissolution concentrée, forme dans les sels de soude un précipité blanc peu soluble.

2° L'antimoniate de potasse *grenu*, dissous dans l'eau froide, produit dans les sels de soude, même étendus, un précipité blanc, cristallin, qui exige environ 300 parties d'eau pour se dissoudre (Fremy).

Les sels de soude possèdent en outre la propriété de colorer en jaune la flamme extérieure du chalumeau.

Chlorure de sodium. NaCl .

Équiv. = 58,50.

État naturel. — Le chlorure de sodium est un des sels les plus répandus dans la nature. Il existe en quantité considérable dans les eaux de toutes les mers, dans celles de plusieurs lacs et sources. Il forme dans l'intérieur de la terre des couches abondantes, et porte alors le nom de *sel gemme* ou *sel de roche*.

L'eau de la mer contient en moyenne :

Chlorure de sodium.....	2,50
Chlorure de magnésium.....	0,35
Sulfate de magnésie.....	0,58
Carbonates de chaux et de magnésie.....	0,02
Sulfate de chaux.....	0,01
Eau.....	96,54
	<hr/> 100,00

Propriétés. — Le chlorure de sodium, nommé souvent *sel marin*, *sel de cuisine*, est incolore, d'une saveur salée caractéristique, d'une densité égale à 2,13. Il est à peine soluble dans l'alcool anhydre. Sa solubilité dans l'eau augmente peu avec la température.

100 parties d'eau à	15°	dissolvent	35,81	de sel marin.
100 —	à 109°	—	40,38	—

Le sel marin est donc presque aussi soluble à la température ordinaire qu'au point d'ébullition de l'eau qui en est saturée : aussi une dissolution de chlorure de sodium, saturée et bouillante, n'en laisse-t-elle déposer que de petites quantités en se refroidissant.

Le sel marin cristallise en cubes ou en trémies, produites par l'agglomération symétrique d'une foule de petits cubes, lesquels s'accroissent fréquemment de manière à former de petites pyramides

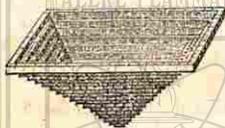


Fig. 21.

quadrangulaires creuses, dont les parois sont formées par une série de gradins (fig. 21). Ces cristaux sont anhydres mais décrépitent fortement lorsqu'on les chauffe à 200 ou 300°, parce qu'ils retiennent une petite quantité d'eau-mère emprisonnée entre les lamelles qui les constituent. Ils se conservent à l'air par un temps

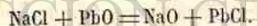
sec, mais commencent à entrer en déliquescence quand l'hygromètre de Saussure marque 80°.

Lorsqu'on fait cristalliser le chlorure de sodium à -12° , ce sel se dépose en tables hexagonales symétriques, qui contiennent 4 équivalents d'eau ($\text{NaCl} + 4\text{HO}$). Ces cristaux perdent leur eau très-facilement.

Le chlorure de sodium est fusible au rouge, et se volatilise à une température plus élevée, en produisant des fumées blanches. Cette vaporisation se fait beaucoup plus facilement dans un courant de gaz.

Le sel marin fondu peut cristalliser en cubes par le refroidissement. Dans cet état, il ne décrépité pas lorsqu'on le chauffe.

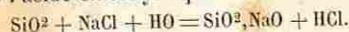
Quelques oxydes, et principalement l'oxyde de plomb, décomposent le sel marin dissous dans l'eau en produisant un chlorure métallique et de la soude caustique. Cette réaction se fait avec assez de facilité pour qu'on ait pensé à préparer industriellement la soude en traitant le sel marin par la litharge :



Mais la soude ainsi produite contient toujours une quantité considérable d'oxyde de plomb. Le procédé de Leblanc présentant d'ailleurs des avantages incontestables sur tous les autres procédés de fabrication de la soude artificielle, on a dû renoncer à utiliser l'action de la litharge sur le sel marin dans la préparation de la soude.

Lorsqu'on chauffe un mélange de silice et de sel marin bien desséché, il ne se produit aucune réaction; mais si l'on fait arriver

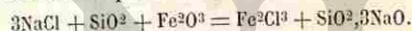
sur le mélange un courant de vapeur d'eau, il se forme du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique :



C'est sur cette réaction qu'est fondé l'emploi du sel marin dans le vernissage de quelques poteries, telles que les grès. On jette dans le four une certaine quantité de sel marin humide, qui se volatilise, et qui, en présence de la silice existant dans la pâte de la poterie et de la vapeur d'eau, produit du silicate de soude qui forme une couche vitreuse à la surface de la poterie.

On a jusqu'à présent essayé sans succès d'appliquer industriellement la réaction de la vapeur d'eau sur le mélange de silice et de sel marin, pour produire du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique. L'acide que l'on obtient ainsi est trop faible pour être livré au commerce, et de plus, le silicate de soude qui se forme recouvre le mélange de sel marin et de silice, et l'empêche d'être attaqué complètement par la vapeur d'eau.

Le sel marin peut encore produire du silicate de soude, quand on le chauffe avec de la silice et du peroxyde de fer. Il se forme du perchlorure de fer qui se volatilise :



Extraction du chlorure de sodium. — Mines de sel gemme.

— Le sel gemme est cristallisé; il se présente souvent en masses d'un blanc laiteux; il offre un clivage cubique facile. On le rencontre quelquefois en masses fibreuses.

Il est ordinairement coloré en gris par une petite quantité de bitume; il possède souvent une teinte rougeâtre, qui est due à la présence de l'oxyde de fer.

Le sel gemme se trouve, tantôt en couches contemporaines dans le terrain de trias et particulièrement dans la formation des marines irisées (Vic, Dieuze, Norwich), tantôt en masses d'origine postérieure, en relation avec des roches ignées, des amas de gypse, de bitume, et souvent de soufre, soit dans les terrains jurassiques (Bec, Salzbourg), soit dans les terrains de craie (Pyénées, Catalogne, Gallicie), soit même dans les terrains tertiaires.

Le sel gemme est quelquefois d'une grande pureté : tel est celui de Wieliczka; mais il est souvent mêlé de sulfate de chaux, d'argile, etc.

Certains échantillons de sel de Wieliczka présentent une particularité curieuse.

Lorsqu'on met ce sel dans l'eau, il fait entendre une suite de crépitations, et dégage un gaz qui paraît être tantôt de l'hydrogène protocarboné pur, tantôt un mélange d'hydrogène protocarboné, d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Il est probable que le

gaz s'est trouvé emprisonné sous une pression plus ou moins forte dans l'intérieur des cristaux de sel, dont il brise les couches dès qu'elles se trouvent amincies par l'action de l'eau, et produit alors une décrépitation (MM. Dumas et H. Rose).

Le sel gemme présente toutes les propriétés du sel marin ordinaire; toutefois il est attaqué beaucoup plus lentement que ce dernier sel par l'acide sulfurique monohydraté, et ne décrépité pas lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur; sous ce double rapport, il ressemble au sel marin fondu.

Quand le sel gemme est suffisamment pur, on l'exploite par puits et galeries, ou à ciel ouvert si la couche qu'il occupe n'est pas très-profonde; on le livre au commerce après l'avoir concassé ou pulvérisé.

Lorsque le sel est impur, on le dissout dans l'eau et on le fait cristalliser par évaporation. Le plus souvent la dissolution s'opère



Fig. 22.

en faisant arriver de l'eau douce jusqu'à la couche du sel au moyen d'un trou de sonde; l'eau saturée de sel est retirée par des pompes et évaporée dans des chaudières.

Sources salées. — Pour extraire le sel tenu en dissolution dans les sources salées, comme ces eaux sont en général loin d'être saturées, on commence par évaporer les eaux à l'air libre dans des appareils nommés *bâtiments de graduation*, qui sont disposés de manière à offrir une grande surface d'évaporation.

Les bâtiments de graduation se composent de vastes hangars, dans lesquels on entasse des fagots d'épines de manière à former un parallépipède rectangle. L'eau salée arrive au sommet des bâtiments de graduation dans des canaux qui communiquent avec des rigoles portant des échancrures latérales qui déversent l'eau sur les fagots (fig. 22); l'eau en tombant se divise en gouttelettes, et par suite s'évapore rapidement: le bâtiment est recouvert d'un toit qui le préserve de la pluie; on change à volonté la distribution des eaux, suivant la direction du vent, qui exerce une grande influence sur la rapidité de l'évaporation.

Les bâtiments de graduation sont ordinairement divisés en deux sections. La première reçoit les eaux de la source salée; la seconde, les eaux qui ont déjà circulé sur les fagots.

Des pompes placées dans les intervalles, et mises en mouvement par des roues hydrauliques, élèvent l'eau des réservoirs inférieurs et la portent dans des conduits qui la déversent sur les fagots.

A mesure que l'eau se concentre, il se dépose sur les fagots du sulfate de chaux mélangé ordinairement de carbonate de chaux et d'oxyde de fer; ces dépôts sont enlevés de temps en temps.

Lorsque l'eau est arrivée à une concentration qui correspond à environ 20 pour 100 de sel, on termine l'évaporation dans des chaudières.

Dès que l'eau salée est portée à l'ébullition, il se forme un précipité de sulfate double de chaux et de soude, appelé *schlot*, qu'il faut enlever au fur et à mesure, afin d'éviter que ces dépôts n'adhèrent aux parois des chaudières.

Lorsque le précipité ne se forme plus, on fait passer le liquide dans d'autres chaudières pour continuer l'évaporation, ce qui détermine bientôt le dépôt du chlorure de sodium.

Ce sel est recueilli au moyen de larges écumoières, et lorsqu'il est égoutté, on le porte au séchoir.

Marais salants. — On extrait le sel contenu dans l'eau de mer en soumettant cette eau à une évaporation spontanée dans des réservoirs qui portent le nom de *marais salants* et présentent une grande surface pour une faible profondeur.

Ce procédé est le plus employé en France, sur les côtes de l'Océan et de la Méditerranée.

On fait arriver l'eau de la mer dans de vastes bassins (*marais salants*) creusés dans le sol et rendus imperméables par une couche d'argile. Ces bassins, très-peu profonds, sont divisés en petits compartiments correspondant les uns dans les autres, et disposés de manière à permettre au liquide de s'écouler très-lentement, à l'aide d'une pente convenablement ménagée, et de se rendre dans des bassins plus petits où l'évaporation s'effectue

d'une manière assez rapide. Ces eaux, qui ont laissé déposer la plus grande partie des sels insolubles qu'elles contenaient, se rendent dans un réservoir, d'où elles sont extraites à l'aide de pompes qui les amènent dans de nouveaux bassins d'évaporation, où elles laissent déposer le sel marin. L'opération continue pendant plusieurs mois, tant que dure la belle saison.

On réunit en tas le sel obtenu pour le laisser égoutter; en cet état il est suffisamment pur pour qu'on puisse le livrer au commerce.

Dans les pays froids, où l'on ne peut appliquer à l'eau de mer la méthode des marais salants, on extrait le sel en exposant l'eau de mer dans des bassins aux plus grands froids de l'hiver: l'eau se divise en deux parties: l'une se solidifie d'abord, c'est de l'eau presque pure, tandis que l'autre reste liquide et retient en dissolution tous les sels solubles: en enlevant de temps en temps les glaçons qui se sont formés, on finit par obtenir une eau très-chargée de sel que l'on évapore ensuite dans des chaudières.

Le sel obtenu par cette méthode est impur. Ainsi le sel d'Ouskout contient sur 100 parties :

Sel marin.....	74,85
Sulfate de soude.....	15,20
Chlorure d'aluminium.....	1,17
Chlorure de calcium.....	5,21
Chlorure de magnésium.....	3,57
	100,00

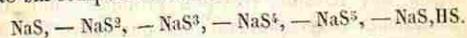
(M. Hess.)

On pourrait préparer des sels beaucoup plus purs en traitant les eaux de la mer par la chaux avant l'action du froid; on précipiterait ainsi la magnésie et l'alumine, et on éviterait en grande partie la production de sulfate de soude.

Usages. — Les usages du sel marin sont nombreux; ce sel sert à la préparation du sulfate de soude et de la soude artificielle; il est employé, comme nous l'avons dit, dans le vernissage des poteries. Il sert à préparer l'acide chlorhydrique. On l'emploie aussi dans la fabrication des chlorures décolorants pour produire du chlore. L'économie domestique et l'agriculture en consomment de grandes quantités.

Sulfures de sodium.

Il existe six composés sulfurés de ce métal.



Les sulfures de sodium correspondent, par leurs propriétés et leur mode de préparation, aux sulfures de potassium.

Le *monosulfure de sodium* NaS cristallise en gros prismes

incolores, d'une réaction fortement alcaline; sa saveur est à la fois caustique et sulfureuse. Il contient 9 équivalents d'eau de cristallisation, et produit un abaissement considérable de température en se dissolvant dans l'eau.

Le monosulfure de sodium se prépare avec facilité. Sa dissolution, qui est incolore, se conserve longtemps sans altération sensible; on doit donc le considérer comme un réactif précieux, qu'on emploie souvent comme sulfure soluble.

On prépare le monosulfure de sodium en recevant dans de la soude (lessive des savonniers) marquant 36° à l'aréomètre de Baumé, un courant d'acide sulfhydrique produit par l'action de l'acide chlorhydrique étendu de 3 parties d'eau sur les sulfures de baryum ou de strontium. Ces sulfures s'obtiennent en chauffant le sulfate de baryte ou le sulfate de strontiane avec du charbon.

Le tube qui amène le gaz dans la dissolution doit être d'un très-grand diamètre, afin que les cristaux de sulfure ne l'obstruent pas.

L'hydrogène sulfuré est absorbé complètement, quelle que soit la rapidité avec laquelle il arrive dans la dissolution alcaline. Deux litres de lessive des savonniers exigent deux ou trois heures pour leur saturation. La liqueur ne tarde pas alors à se prendre en une masse cristalline qu'on égoutte et qu'on fait ensuite redissoudre à chaud.

On obtient par le refroidissement de cette dissolution de beaux cristaux de sulfure de sodium pur.

L'eau mère contient du sulfhydrate de sulfure de sodium, plus soluble que le protosulfure.

On peut encore préparer ce protosulfure en calcinant du sulfate de soude avec du charbon.

Le protosulfure, chauffé avec du soufre, donne les différents polysulfures.

Azotate de soude. AzO^5, NaO .

Équivalent = 85.

État naturel. — L'azotate de soude nous vient du Pérou, où on le rencontre en bancs épais et très-étendus sous une couche d'argile. Cet azotate brut renferme en petite quantité du sulfate de soude, du chlorure de sodium et de l'iode. On le purifie en le lavant avec une solution saturée d'azotate de soude pur, qui dissout les sels étrangers.

Propriétés. — On donne souvent à l'azotate de soude le nom de *nitre cubique* ou *quadrangulaire*. Ce sel est incolore et cristallise en rhomboédres qui se rapprochent beaucoup du cube; ses cristaux sont anhydres. Lorsqu'on chauffe l'azotate de soude, il se

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. $\text{SO}_3, \text{NaO} + 10\text{H}_2\text{O}$.

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°.

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° 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

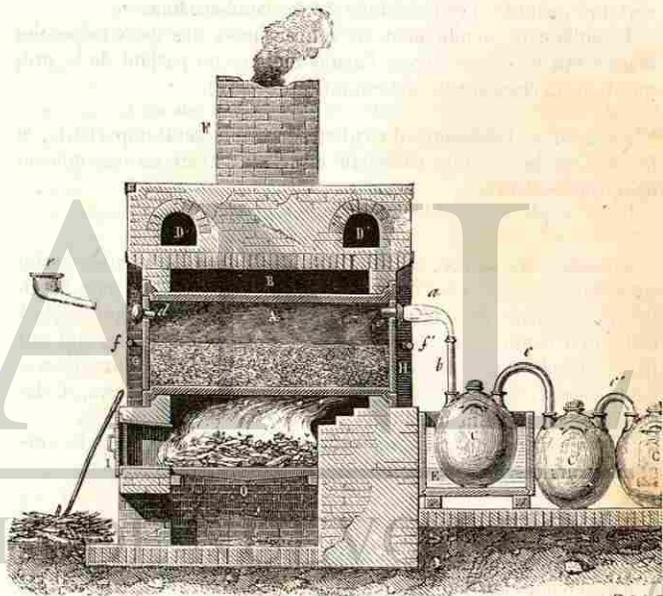
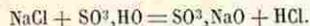


Fig. 23.

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 cristallisé en petites aiguilles qui ont pour formule : $2SO_3, NaO, HO$: chauffé à une température convenable, il devient $NaO, 2SO_3$; 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. $CO_2, NaO + 10HO$.

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 : NaO, 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 *soude d'Alicante*, de *Carthagène*, de *Malaga*, de *Narbonne*, de *Aigues-Mortes*. L'exploitation de ces soude 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.

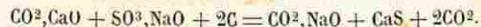
Voici la composition moyenne des cristaux de soude :

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.

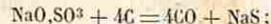
L'expérience démontre que l'on peut remplacer dans cette fabrication le carbonate de chaux par la chaux caustique, ce qui indique que l'acide carbonique de la craie se dégage, et ne joue aucun rôle dans la production du carbonate de soude. Seulement, comme cet acide carbonique se dégage au rouge en traversant 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 :

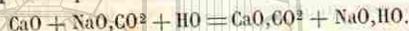


(M. Fremy.)

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 :

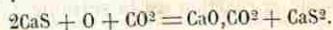


Ainsi les eaux de lavage renfermeront du sulfure de sodium; elles contiendront aussi de la soude caustique, NaO, HO , car dans la préparation de la soude brute, le carbonate de chaux, sous l'influence de la chaleur, s'est en partie décarbonaté, et la chaux qui en résulte décomposera une certaine quantité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

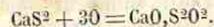


Le carbonate de soude, contenant de la soude caustique, est très-recherché pour la fabrication de la pâte à papier de paille ou de bois.

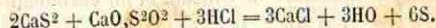
Perfectionnements récents apportés à la fabrication du carbonate de soude. — Dans la fabrication de la soude brute par le procédé Leblanc, on obtient, comme résidu de l'opération, du sulfure de calcium, dont on n'avait jusqu'ici tiré aucun parti et dont l'accumulation était même pour les usines une gêne 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 sulfhydrique 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. Schlœsing 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 :

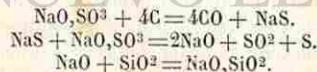


Le bicarbonate de soude, très-peu soluble, peut être séparé par filtration ou à l'aide de turbines.

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 ressort donc indéfiniment, sauf les pertes inévitables dans la pratique.

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

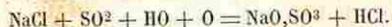
On y arrive en chauffant le sulfate de soude avec de la silice et du charbon :



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^{gr}, 711, on n'opère que sur 3^{gr}, 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^{gr} 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^e 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^e 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.



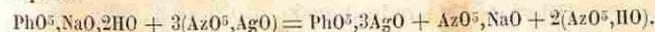
Le phosphate neutre de soude existe en quantité notable dans l'urine; on le prépare ordinairement en décomposant le phosphate acide de chaux, $\text{PhO}^5, \text{CaO}, 2\text{HO}$, par le carbonate de soude; il se dégage de l'acide carbonique, il se précipite du phosphate tribasique de chaux, et il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

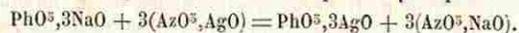


Phosphate de soude tribasique. $3\text{NaO}, \text{PhO}^5 + 24\text{HO}$.

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 :



Metaphosphate de soude. NaO, 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 metaphosphate.

Le metaphosphate de soude précipite en blanc les sels d'argent comme le pyrophosphate de soude ; mais le metaphosphate d'argent a pour formule : PhO^5, 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.

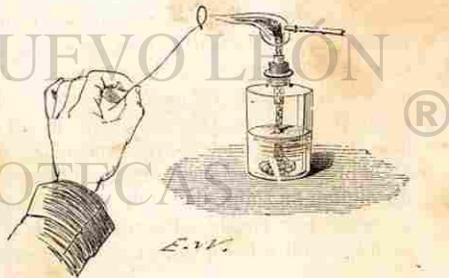


Fig. 25.

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: ($2\text{SiO}_3, 3\text{NaO}$) (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.

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. ($\text{NaO}, \text{S}^{\text{O}}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$).

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: ($2\text{SiO}_3, 3\text{NaO}$) (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, KO, SO_3 , 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^3 que l'on nomme *ammonium*. Ce radical, s'unissant à l'équivalent d'oxygène de l'eau décomposée, constitue l'oxyde d'ammonium AzH^3O , 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 $\text{A}, \text{AzH}^3\text{O}$; 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.

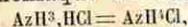
Chlorure de platine. — Précipité jaune de chlorure ammoniaco-platinique, laissant du platine pur par la calcination.

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 sulfate 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.

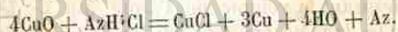
Le chlorhydrate d'ammoniaque est soluble dans l'alcool.

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.



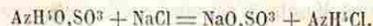
L'emploi du sel ammoniac pour décaper les métaux que l'on veut souder repose sur cette propriété.

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. $\text{AzH}^3,\text{HS} = \text{AzH}^4\text{S}.$

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^3S, 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. $AzH^3, HO, AzO^3 = AzH^3O, AzO^3$.

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. $AzH^3, HO, SO^3 = AzH^3O, SO^3$.

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.

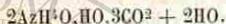
Le sulfate d'ammoniaque est surtout utilisé pour la préparation de la dissolution ammoniacale du commerce, pour celle du chlor-

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

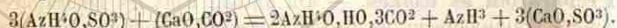
Carbonates d'ammoniaque.

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.



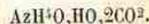
On prépare ce sel en chauffant un carbonate alcalin ou terreux, et particulièrement le carbonate de chaux, avec le sulfate ou le chlorhydrate d'ammoniaque. On fait un mélange en parties égales de carbonate de chaux et de sulfate d'ammoniaque ; on l'introduit dans une cornue de grès, que l'on remplit 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. $2\text{AzH}^+\text{O}, \text{HO}, \text{PhO}^5$.

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^5 , 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, $\text{AzH}^+\text{O}, 2\text{HO}, \text{PhO}^5$.

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 $3\text{AzH}^+\text{O}, \text{PhO}^5$.

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 rhombé; 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 1,516; 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).

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 1,516; 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).

On peut aussi préparer le baryum en décomposant la baryte anhydre par la vapeur de potassium.

Le baryum est un métal blanc jaunâtre; sa densité est comprise entre 4 et 5; il fond au-dessous de la chaleur rouge, et ne se volatilise pas à la température qui est voisine du point de fusion du verre.

Lorsqu'on l'expose à l'air, il absorbe l'oxygène et se ternit; il décompose l'eau avec rapidité, dégage de l'hydrogène et produit de la baryte.

Le baryum existe dans la nature à l'état de carbonate et de sulfate insolubles.

Protoxyde de baryum (baryte). BaO.

Équiv. = 76,64.

La baryte anhydre se présente sous la forme d'une matière spongieuse, d'un blanc grisâtre. Elle a une saveur âcre; elle est vénéneuse, extrêmement caustique, et verdit le sirop de violettes. La baryte est infusible au feu de forge, fusible au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, et indécomposable par la chaleur.

Sa densité est égale à 4.

Quand on l'expose à l'air, elle attire à la fois l'humidité et l'acide carbonique, et se réduit en poussière.

La baryte anhydre jouit d'une grande affinité pour l'eau. Lorsqu'on jette, en effet, quelques gouttes d'eau sur un morceau de baryte, la chaleur produite par la combinaison chimique volatilise une partie de l'eau et peut même quelquefois rendre la baryte incandescente.

La baryte est soluble dans l'eau; à la température ordinaire, ce liquide dissout la vingtième partie de son poids de baryte, et la dixième partie à la température de 100°. Lorsqu'on fait dissoudre de la baryte dans l'eau bouillante et qu'on laisse refroidir la dissolution, on obtient un hydrate de baryte cristallisé en prismes hexagonaux terminés par des pyramides à quatre faces. Cet hydrate a pour formule : BaO,10HO. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion, se décompose en perdant 9 équivalents d'eau, et se transforme en un nouvel hydrate BaO,HO, inaltérable aux températures les plus élevées.

Le chlore décompose la baryte de la même manière que la potasse et la soude, chasse l'oxygène et produit du chlorure de baryum.

Le soufre réagit sur la baryte sous l'influence de la chaleur, et donne un mélange de sulfure et de sulfate.

La baryte, chauffée au rouge dans la vapeur de phosphore, se change en phosphate de baryte et en phosphure de baryum.

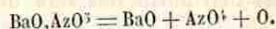
L'acide sulfurique monohydraté, versé sur la baryte caustique, se combine avec cette base et la porte à l'incandescence.

La baryte agit sur les matières organiques comme la potasse et la soude, et les désorganise rapidement.

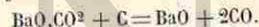
Préparation. — On prépare en général la baryte anhydre par la calcination de l'azotate de baryte.

Cette calcination doit être faite dans une cornue de porcelaine, et non dans une cornue de terre dont la pâte contient toujours assez d'oxydes métalliques pour donner à la baryte une coloration plus ou moins intense.

L'azotate de baryte commence par fondre et se boursoufle beaucoup au moment où il se décompose; il faut toujours prendre une cornue de porcelaine très-grande et élever graduellement la température jusqu'au rouge; sinon, l'azotate en fusion viendrait bientôt s'engager dans le col de la cornue qui est froid et en déterminerait la rupture. La calcination de l'azotate de baryte doit être poussée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus ni vapeurs rutilantes ni oxygène.



On peut obtenir la baryte hydratée en calcinant un mélange intime de cent parties de carbonate de baryte et de quinze parties de charbon; de l'oxyde de carbone se dégage :



La réaction terminée, on reprend la matière par l'eau bouillante, qui dissout la baryte, et par le refroidissement laisse cristalliser l'hydrate BaO,10HO (MM. Dubrunfaut et Leplay).

Bioxyde de baryum. BaO².

Le bioxyde de baryum est d'un blanc grisâtre; il n'a pas de saveur sensible; lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il se délite, mais sans produire de chaleur.

Chauffé à une température très-élevée, le bioxyde de baryum perd son oxygène et se transforme en baryte. Nous avons vu comment M. Boussingault avait utilisé cette propriété pour extraire l'oxygène de l'air.

On doit considérer le bioxyde de baryum comme un oxydant énergique; si on le chauffe dans du gaz hydrogène, il absorbe ce gaz devient incandescent et donne naissance à de l'hydrate de baryte.

Le bioxyde de baryum traité par les acides présente des phénomènes que nous avons décrits en traitant de l'eau oxygénée: tantôt les acides dégagent la moitié de l'oxygène du bioxyde de baryum, et produisent des sels de baryte, tantôt l'oxygène éliminé s'unit à l'eau pour donner naissance à du bioxyde d'hydrogène ou eau oxygénée.

Traité par l'acide sulfurique à une température inférieure à 75°

le bioxyde de baryum donne de l'oxygène ozonisé (M. Houzeau).

Préparation. — On peut obtenir le bioxyde de baryum hydraté, en versant de l'eau oxygénée dans de l'eau de baryte; il se précipite alors en cristaux blancs et soyeux. Cet hydrate est beaucoup moins stable que le bi-oxyde de baryum anhydre, et passe à l'état de baryte en perdant la moitié de son oxygène, par la seule action de l'eau bouillante (Thenard).

On prépare ordinairement le bi-oxyde de baryum en introduisant de la baryte dans un tube de porcelaine, que l'on chauffe au rouge naissant et dans lequel on fait passer un courant d'oxygène ou d'air pur et sec; l'oxygène est absorbé complètement, et si le courant de gaz est rapide, la baryte devient incandescente; l'opération est terminée lorsque l'oxygène commence à se dégager à l'extrémité du tube.

Caractères distinctifs des sels de baryte.

Potasse. — Dans les solutions concentrées, précipité blanc abondant d'hydrate de baryte, qui disparaît complètement dans un grand excès d'eau.

Ammoniaque. — Pas de précipité, si l'ammoniaque ne contient pas de carbonate d'ammoniaque.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate de baryte.

Acide sulfurique ou sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique: cette précipitation est caractéristique pour les sels de baryte.

Chromate de potasse. — Précipité jaune de chromate de baryte; ce précipité se produit même lorsqu'on emploie, au lieu de chromate de potasse, une solution de chromate de strontiane.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc cristallin.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de baryte, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique.

Les sels de baryte colorent les flammes en vert.

Le sulfate de baryte étant complètement insoluble dans l'eau et dans les acides, la baryte se dose toujours dans les analyses à l'état de sulfate de baryte.

Chlorure de baryum. $BaCl + 2HO$.

Le chlorure de baryum a une saveur âcre et désagréable; il est vénéneux comme tous les sels de baryte.

100 parties d'eau en dissolvent, à 15°, 43, 5 parties, et à 105°, 77 parties. L'alcool n'en dissout que $\frac{1}{400}$ de son poids. Le chlorure de baryum est complètement insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Il cristallise sous forme de petites lamelles rhomboïdales; cette

forme permet de le distinguer du chlorure de strontium, qui cristallise en longues aiguilles.

Les cristaux de chlorure de baryum contiennent 2 équivalents d'eau; ils ont donc pour formule $BaCl + 2HO$. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, il décrépitent, perdent leur eau et entrent ensuite en fusion sans se décomposer.

Le chlorure de baryum est employé dans les laboratoires de chimie comme réactif pour reconnaître la présence de l'acide sulfurique ou des sulfates. M. Kuhlmann a conseillé son emploi pour empêcher les incrustations dans les chaudières à vapeur.

Préparation. — On prépare le chlorure de baryum en dissolvant le carbonate de baryte ou le sulfure de baryum dans l'acide chlorhydrique.

Sulfure de baryum. BaS .

Le sulfure de baryum se prépare en calcinant un mélange intime de charbon et de sulfate de baryte pulvérisé.

On mélange intimement 8 parties de sulfate de baryte réduit en poudre très-fine, avec 1 partie de charbon également pulvérisé et 2 parties de résine; on introduit le mélange dans un creuset de Hesse, et on le calcine au rouge blanc pendant une heure environ.

Il se dégage de l'oxyde de carbone, et il reste dans le creuset un mélange de charbon et de sulfure de baryum. Ce résidu est traité par l'eau bouillante qui dissout le sulfure.

Cette dissolution de sulfure de baryum peut servir à préparer tous les composés barytiques. En effet, bouillie avec de l'oxyde de cuivre, elle donne de l'hydrate de baryte. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle donne le chlorure de baryum; par l'acide azotique étendu, l'azotate de baryte.

Azotate de baryte. BaO, AzO^3 .

On prépare l'azotate de baryte en traitant le sulfure de baryum par l'acide azotique étendu: si la liqueur contient de l'oxyde de fer, on précipite cet oxyde au moyen de l'eau de baryte. En soumettant l'azotate de baryte à deux cristallisations successives, on l'obtient ordinairement très-pur.

Ce sel cristallise en octaèdres réguliers, inaltérables à l'air et toujours anhydres; il est peu soluble dans l'eau, car 100 parties de ce liquide en dissolvent 5 parties à 0° et 35, 18 à 101°, 65. L'azotate de baryte est complètement insoluble dans l'acide azotique concentré. Il est également insoluble dans l'alcool.

L'azotate de baryte sert à préparer la baryte. Il est aussi employé en pyrotechnie.

Sulfate de baryte. BaO, SO^3 .

Le sulfate de baryte est désigné en minéralogie sous les noms de *baryte sulfatée*, de *spath pesant*, de *barytine*. Il est très-abondant dans la nature; on le trouve dans les amas et dans les filons métallifères, particulièrement dans ceux d'argent, d'antimoine, de cuivre, de mercure; il forme la gangue d'un grand nombre de minerais: il est rare de trouver des filons riches en sulfate de baryte, sans minerais métalliques.

Le sulfate de baryte existe tantôt en cristaux nets et transparents, tantôt en rayons, en stalactites, en masses fibreuses, lamellaires, grenues ou compactes. Ces cristaux possèdent trois clivages faciles, et dérivent d'un prisme droit rhomboïdal de $101^{\circ} 4'$.

La densité du sulfate de baryte naturel est considérable et représentée par 4,7. Cette propriété, jointe au triple clivage du sulfate de baryte rend ce minéral facile à reconnaître: elle lui a fait donner le nom de *spath pesant*.

Le sulfate de baryte est un des corps les moins solubles dans l'eau que l'on connaisse; l'acide sulfurique forme un précipité dans une liqueur qui ne contient que $\frac{1}{200000}$ d'un sel de baryte en dissolution. Il est complètement insoluble dans les acides azotique et chlorhydrique; l'acide sulfurique concentré et bouillant le dissout sensiblement; lorsqu'on ajoute de l'eau à cette dissolution, le sulfate de baryte se trouve précipité complètement.

L'acide sulfurique bouillant, qui tient du sulfate de baryte en dissolution, laisse déposer par le refroidissement un sel cristallisé en aiguilles brillantes qui paraît être un bisulfate de baryte $2SO^3, BaO, HO$. Ce sel est décomposé par l'eau en sulfate neutre et en acide sulfurique.

Le sulfate de baryte est complètement indécomposable par la chaleur, mais il entre en fusion sous l'influence d'une température élevée. Ce sel peut se combiner par voie sèche avec le sulfate de soude (Berthier).

On obtient artificiellement le sulfate de baryte en précipitant un sel de baryte soluble par l'acide sulfurique ou un sulfate.

Le sulfate de baryte artificiel sert, sous le nom de *blanc de baryte*, pour la fabrication des papiers de tenture satinés et des cartons glacés; sa consommation tend à prendre des proportions assez considérables, par son application à la peinture en détrempe, à la peinture siliceuse, au blanchiment des plafonds, etc.

Le sulfate de baryte naturel est employé comme fondant dans quelques fonderies de cuivre: il entre dans la composition de certains verres, on le mêle quelquefois au blanc de céruse; il sert dans les laboratoires à préparer les autres sels de baryte; en le

calcinant avec du charbon, on le transforme, en effet, en sulfure de baryum qui est attaqué par tous les acides.

Carbonate de baryte. BaO, CO^2 .

Ce sel existe dans la nature: il accompagne presque toujours les minerais de plomb: on lui donne le nom de *withérite*. On en trouve de grandes quantités en Angleterre, où il est employé, au lieu d'arsenic, comme mort aux rats.

Il est incolore, il cristallise en prismes droits rhomboïdaux de $118^{\circ} 67'$. Sa densité est 4,29. Il est complètement insoluble dans l'eau; on peut l'obtenir par double décomposition, en traitant un sel de baryte par un carbonate soluble.

Ce sel est très-difficilement décomposé par la chaleur; toutefois, lorsqu'on le chauffe à un feu de forge, il perd son acide carbonique et se transforme en baryte. Cette décomposition est rendue beaucoup plus facile par l'intervention du charbon (M. Abich).

STRONTIUM. St.

Équiv. = 43,84.

On a obtenu le strontium, comme le baryum, en décomposant le protoxyde de strontium (strontiane), ou le chlorure de strontium, par la pile.

C'est Davy, en 1808, qui l'isola le premier par la décomposition de l'oxyde; plus tard, MM. Bunsen et Matthiessen le préparèrent par la décomposition du chlorure.

Le strontium est jaune, il est plus lourd que l'eau; il absorbe facilement l'oxygène de l'air, et se transforme en strontiane. Il décompose l'eau comme le baryum. Sa densité est égale à 2,5.

Le strontium existe dans la nature à l'état de carbonate et de sulfate insolubles.

Protoxyde de strontium (strontiane.) StO .

Équiv. = 51,84.

Cet oxyde est solide, d'une couleur grisâtre, spongieux comme la baryte, attirant comme elle l'humidité et l'acide carbonique de l'air. Il se dissout dans l'eau, et produit un hydrate cristallisé qui contient 10 équivalents d'eau. Lorsqu'on chauffe cet hydrate, on lui fait perdre 9 équivalents d'eau, et on le transforme en StO, HO , qui est indécomposable à la température la plus élevée.

On prépare la strontiane en décomposant l'azotate de strontiane par la chaleur dans une cornue de porcelaine. On obtient aussi la strontiane hydratée en chauffant au rouge blanc un mélange de carbonate de strontiane et de charbon; l'acide carbonique se transforme en oxyde de carbone, et il reste un mélange de char-

bon et de strontiane, que l'on peut facilement séparer au moyen de l'eau.

Bioxyde de strontium. SrO^2 .

On obtient cet oxyde à l'état hydraté en soumettant une dissolution de strontiane à l'action de l'eau oxygénée; il se précipite sous la forme d'un corps blanc cristallin (Thenard).

La strontiane anhydre n'absorbe pas directement l'oxygène, et se distingue en cela de la baryte.

Caractères distinctifs des sels de strontiane.

Potasse. — Dans les dissolutions concentrées, précipité abondant de strontiane hydratée, qui se dissout dans un excès d'eau.

Ammoniaque. — Pas de précipité.

Acide sulfurique et sulfates. — Précipité blanc, à peine soluble dans l'eau et les acides, et qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps, lorsque la liqueur contient des acides libres. Le sulfate de strontiane étant soluble dans environ 4000 parties d'eau, la dissolution de ce sel se trouble sensiblement lorsqu'on la traite par un sel de baryte. Les sels de strontiane, dissous dans une grande quantité d'eau, cessent d'être précipités par l'acide sulfurique et les sulfates.

Carbonates alcalins. — Précipité de carbonate de strontiane.

Acide hydrofluosilicique. — Pas de précipité.

Chromate de potasse. — A la longue, précipité jaune cristallin sensiblement soluble dans l'eau.

Les sels de strontiane colorent la flamme de l'alcool en rouge carmin.

Les sels de baryte et les sels de strontiane ayant un grand nombre de caractères communs, il importe de distinguer nettement l'une de l'autre ces deux classes de sels; on emploiera de préférence les réactifs suivants :

L'acide hydrofluosilicique, qui précipite les sels de baryte, et ne précipite pas les sels de strontiane.

Le chromate de potasse, qui précipite immédiatement les sels de baryte, et qui ne précipite que lentement les sels de strontiane.

L'alcool, dont la flamme est colorée en rouge par les sels de strontiane, et prend une teinte légèrement verdâtre par la présence des sels de baryte.

Dans les analyses, on dose ordinairement la strontiane à l'état de sulfate; pour rendre ce sel complètement insoluble dans l'eau de lavage, on ajoute à cette eau une certaine quantité d'alcool.

Chlorure de strontium. $\text{SrCl} + 6\text{HO}$.

On prépare le chlorure de strontium en soumettant la strontiane

à l'action du chlore, ou mieux en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le carbonate de strontiane ou le sulfure de strontium. On l'obtient encore en calcinant un mélange de chlorure de calcium et de sulfate de strontiane.

Le chlorure de strontium cristallise dans l'eau en longues aiguilles qui sont des prismes hexaèdres; ces cristaux retiennent 6 équivalents d'eau. Ils sont décomposés par la chaleur, et donnent du chlorure de strontium anhydre.

Le chlorure de strontium se dissout dans une fois et demie son poids d'eau à 15°, et dans les 4 cinquièmes de son poids d'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool. Une partie de chlorure de strontium se dissout dans 24 parties d'alcool à 15° et dans 19 parties d'alcool bouillant. Cette dissolution brûle avec une belle flamme pourpre, et sert à distinguer le chlorure de strontium du chlorure de baryum, qui ne modifie pas d'une manière sensible la couleur de la flamme de l'alcool.

Le chlorure de strontium est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Après avoir été desséché, il absorbe 4 équivalents ou 46 pour 100 de gaz ammoniac.

Azotate de strontiane. AzO^2, SrO .

Ce sel cristallise en octaèdres réguliers; il est soluble dans 5 fois son poids d'eau à la température ordinaire, et dans son propre poids d'eau bouillante.

Il cristallise avec 5 équivalents d'eau; mais lorsque les cristaux se sont déposés à une température élevée, ils sont anhydres.

L'azotate de strontiane est insoluble dans l'alcool. Cette propriété permet dans l'analyse de séparer l'azotate de strontiane de l'azotate de chaux, ce dernier sel étant soluble dans l'alcool.

L'azotate de strontiane est décomposable par la chaleur; il sert à préparer la strontiane anhydre.

On obtient l'azotate de strontiane en traitant par l'acide azotique le carbonate de strontiane ou le sulfure de strontium.

L'azotate de strontiane, mélangé de différents corps combustibles, est employé par les artificiers pour faire les feux rouges. Voici la composition d'un de ces mélanges :

Azotate de strontiane anhydre.....	40 parties.
Fleur de soufre.....	13 —
Chlorate de potasse.....	5 —
Sulfure d'antimoine.....	4 —

Sulfate de strontiane. SO^2, SrO .

Ce corps se nomme en minéralogie *strontiane sulfatée* ou *célestine*.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux de 104° 30'. Sa densité est

3,86. Il est blanc, insipide, soluble dans 3 à 4000 parties d'eau : cette dissolution précipite très-sensiblement les sels de baryte solubles, ce qui démontre que le sulfate de baryte est moins soluble dans l'eau que le sulfate de strontiane.

Le sulfate de strontiane existe en beaux cristaux transparents dans les solfatares de la Sicile ; il accompagne le soufre natif.

On le trouve sous la forme de rognons arrondis sur plusieurs points de la France, et particulièrement dans les environs de Paris, à Montmartre, à Ménilmontant, etc. Il est ordinairement mêlé à du carbonate de chaux, dont on le débarrasse en le traitant par l'acide chlorhydrique.

Il sert à préparer tous les autres sels de strontiane. On le transforme d'abord en sulfure par une calcination avec du charbon, et l'on dissout ensuite le sulfure de strontium dans les acides.

Carbonate de strontiane. CO_2, StO .

Ce sel existe dans la nature, et porte le nom de *strontiane carbonatée* ou *strontianite*.

Le carbonate de strontiane cristallise en prismes droits de $117^\circ 32'$. Il est incolore ; sa densité est égale à 3,65. Il se décompose comme le carbonate de baryte sous l'influence d'une température très-élevée. Le carbonate de strontiane se décompose par la chaleur avec facilité lorsqu'on le soumet à l'action du charbon ou de la vapeur d'eau.

Comme le carbonate de strontiane est insoluble dans l'eau, on peut l'obtenir par double décomposition, en traitant un sel de strontiane soluble par un carbonate soluble. On le rencontre dans quelques sources, où il est dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

CALCIUM. Ca.

Équiv. = 20.

Le calcium a été isolé au moyen de la pile par Davy : une petite coupelle de chaux humide fut remplie de mercure ; le pôle positif de la pile fut mis en communication avec la lame métallique sur laquelle reposait la coupelle, et le pôle négatif avec le mercure ; il se produisit ainsi un amalgame de calcium. Cet amalgame, soumis à la distillation, donna du calcium pur.

MM. Bunsen et Matthiessen l'ont obtenu en décomposant par la pile le chlorure de calcium fondu.

On prépare encore le calcium en décomposant l'iodure de calcium par le sodium sous l'influence de la chaleur. La réaction s'opère sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère, dans un creuset de fer fermé par un bouchon à vis (MM. Liès-Bodart et Jobin).

Enfin on peut obtenir le calcium en chauffant 300 parties de chlorure de calcium, 400 parties de zinc et 100 parties de sodium : on obtient ainsi un alliage de zinc et de calcium, qui donne du calcium pur lorsqu'on le calcine dans un creuset de charbon de cornue (M. Caron).

Le calcium est d'un jaune pâle, d'un éclat métallique ; chauffé dans l'air sec, ou exposé à l'air humide, il se transforme en *chaux*. Sa densité est égale à 1,584.

Il décompose l'eau en dégageant beaucoup de chaleur et mettant l'hydrogène en liberté.

Le calcium se trouve dans la nature à l'état de carbonate, de sulfate et aussi à l'état de phosphate et de silicate.

Le calcium se combine en deux proportions avec l'oxygène, pour former le protoxyde de calcium CaO (chaux) et de bioxyde CaO_2 .

Protoxyde de calcium (chaux). CaO .

Équiv. = 28.

La chaux est connue de toute antiquité ; elle entrait dans les mortiers employés par les anciens.

Cette base est blanche, amorphe, d'une densité égale à 2,3 ; elle verdit le sirop de violettes ; elle est indécomposable et infusible aux températures les plus élevées que nous puissions produire. Quand on la plonge dans l'eau et qu'on l'en retire lorsque l'air qu'elle contenait dans ses pores s'est dégagé, elle s'hydrate en donnant naissance à un dégagement de chaleur qui peut élever la température jusqu'à 300° , et produit un sifflement accompagné d'épaisses vapeurs d'eau. La chaleur que développe la chaux en s'hydratant est suffisante pour enflammer la poudre.

La chaux qui s'est *délitée*, c'est-à-dire qui s'est réduite en poudre en absorbant de l'eau, représente sensiblement un monohydrate CaO, HO : on lui donne le nom de chaux *éteinte* pour la distinguer de la *chaux vive*, qui est la chaux anhydre CaO . La chaux éteinte, en suspension dans l'eau, constitue le *lait de chaux*.

Lorsque la chaux est de bonne qualité, si on l'arrose d'une petite quantité d'eau, elle s'échauffe, foisonne beaucoup ; en ajoutant de l'eau, on peut former une pâte liante ; on lui donne alors le nom de *chaux grasse*.

Lorsque la chaux est souillée par des matières étrangères, elle ne foisonne pas avec l'eau ; on dit alors qu'elle est *maigre*.

La solubilité de la chaux dans l'eau est très-faible : une partie de chaux se dissout dans 778 parties d'eau à 15° et dans 1270 parties d'eau à 100° .

La chaux est donc plus soluble à la température ordinaire qu'à la température de 100° . Aussi l'eau de chaux se trouble lorsqu'on la fait bouillir, et dépose de la chaux.

Une dissolution de chaux que l'on fait évaporer dans le vide, laisse déposer des prismes hexaèdres, dont la composition est représentée par la formule CaO, HO (Gay-Lussac).

L'eau de chaux est fréquemment employée dans les laboratoires comme réactif : pour la préparer, on introduit de la chaux dans un flacon que l'on remplit ensuite entièrement d'eau. L'excès de chaux se dépose, et l'eau de chaux reste claire : cette première dissolution n'est jamais pure, elle contient ordinairement une certaine quantité de potasse. Pour préparer une eau de chaux très-pure, il faut d'abord laver la chaux à trois ou quatre reprises avant de la laisser définitivement en contact avec l'eau.

La chaux hydratée perd son eau par la calcination et devient de la chaux anhydre.

La chaux à l'état anhydre ou à l'état hydraté absorbe l'acide carbonique de l'air, et produit du carbonate de chaux; en se carbonatant, elle devient dure, et se transforme en une matière qui présente la composition de la pierre à chaux, et qui en a souvent la dureté.

C'est cette propriété importante qui fait employer la chaux dans la confection des mortiers.

Préparation. — Comme la chaux est indécomposable par la chaleur, on emploie pour sa préparation des sels de chaux, dont les acides peuvent être chassés sous l'influence d'une température élevée.

Dans les laboratoires, on emploie ordinairement le marbre blanc que l'on calcine dans un creuset de terre; mais la chaux ainsi préparée contient toujours un peu d'alumine, de magnésie et même de potasse, qui se trouvaient dans le marbre employé. Pour avoir de la chaux tout à fait pure, il faut décomposer par la chaleur de l'azotate de chaux bien pur.

Dans l'industrie, c'est toujours le carbonate de chaux qui sert à fabriquer la chaux.

Les calcaires purs ou presque purs fournissent, par la calcination, de la *chaux grasse*.

Si le calcaire est impur, et surtout s'il est argileux, il laisse une chaux qui foisonne peu et se durcit quand on la laisse en contact avec l'eau.

Lorsqu'on soumet à la calcination le carbonate de chaux pur, on reconnaît que sa décomposition est lente et exige une température élevée.

Différents gaz, tels que l'oxyde de carbone, l'hydrogène, et surtout la vapeur d'eau, accélèrent la décomposition du carbonate de chaux, en entraînant l'acide carbonique à mesure qu'il abandonne la chaux. Lorsqu'on remplit un tube de porcelaine AB de frag-

ments de carbonate de chaux et qu'on expose ce tube au rouge sombre, on ne remarque aucun dégagement d'acide carbonique; mais si l'on fait passer dans le tube, à cette même température,

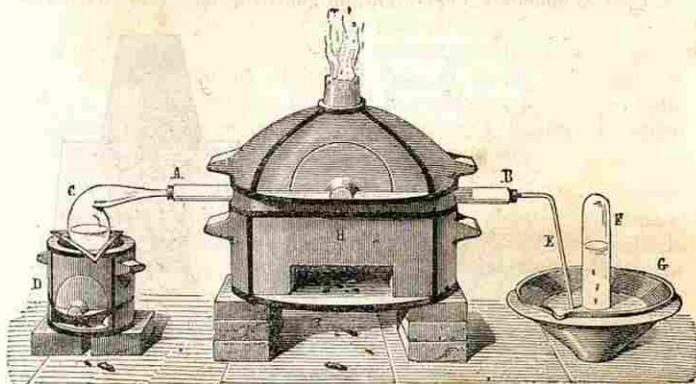


Fig. 26.

un courant de gaz ou de vapeur d'eau, la décomposition du sel se détermine aussitôt (fig. 26).

L'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition du carbonate de chaux est connue depuis longtemps des fabricants de chaux, qui savent qu'une pierre encore humide se décompose plus facilement que celle qui a été desséchée à l'air : aussi jettent-ils souvent dans les fours à chaux une petite quantité d'eau, qui, en se volatilissant, active la décomposition de la pierre calcaire.

On emploie différents fours pour calciner le carbonate de chaux.

Les uns sont à cuisson discontinue; ils sont simplement creusés dans le sol ou construits en briques (fig. 27). On fait avec les gros morceaux de pierre calcaire une voûte surbaissée qu'on recouvre de fragments de plus en plus petits; on remplit ainsi tout l'intérieur du four. Le combustible est brûlé sous la voûte; quand la calcination est terminée, on laisse refroidir, et on retire la chaux.

D'autres fours sont à cuisson continue, ce qui entraîne moins de pertes de chaleur. Ce sont des fourneaux à cuve, assez élevés, dans lesquels on charge à la partie supérieure la pierre calcaire mêlée au combustible, qui est généralement la houille. A mesure que les charges descendent, on retire les fragments de chaux par des ouvertures inférieures.

Enfin dans d'autres fours (fig. 28), la chaleur est fournie par

un foyer latéral où l'on brûle un combustible à longue flamme. La flamme entre dans le four par des ouvertures *c*; l'extraction de la chaux se fait par un orifice inférieur *d*.

Pour commencer l'opération, on construit une voûte avec les

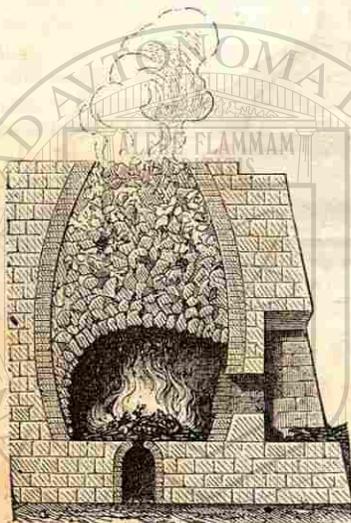


Fig. 27.

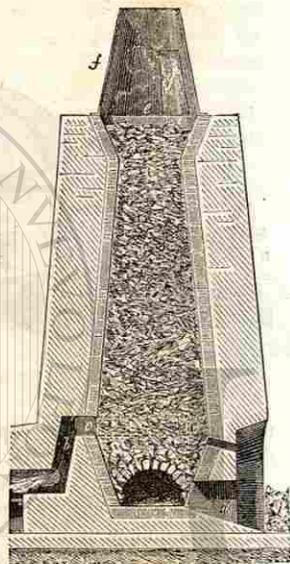


Fig. 28.

plus gros morceaux de calcaire, et on achève de remplir le four avec les autres fragments. On fait alors sous la voûte un feu de broussailles destiné à cuire les pierres qui se trouvent en dessous des ouvertures *c*; en même temps on allume les foyers extérieurs, qui seuls marcheront pendant toute la durée de l'opération. Toutes les douze heures, on retire la chaux qui se trouve au bas du four et on charge par le haut du nouveau calcaire.

Usages de la chaux. — Les usages de la chaux sont nombreux.

La chaux sert de base à la préparation des mortiers. On l'emploie dans le tannage pour gonfler les peaux, dans la purification du gaz de l'éclairage pour absorber les acides sulfhydrique et carbonique.

Elle sert aussi dans la préparation de la potasse et de la soude zaustique pour enlever l'acide carbonique aux carbonates alcalins.

La chaux est employée dans la saponification des corps gras destinés à la fabrication des bougies stéariques, et dans la fabrication du sucre, pour l'opération qui porte le nom de *défécation*.

Elle sert en agriculture comme amendement. Lorsqu'une terre est trop argileuse, on la mélange souvent avec une certaine quantité de chaux, qui, en absorbant l'eau et l'acide carbonique, se délite, rend la terre plus légère et la végétation plus facile. Cette addition de chaux permet aussi de restituer à la terre l'élément calcaire que la végétation lui enlève chaque année.

Bi-oxyde de calcium. CaO^2 .

Quand on verse de l'eau oxygénée dans une dissolution de chaux, il se forme un précipité blanc, cristallin, de bioxyde de calcium hydraté. Ce corps est peu stable et se décompose même dans l'eau, en chaux et en oxygène (Thenard).

Caractères distinctifs des sels de chaux.

Les sels de chaux sont incolores, d'une saveur amère et salée; ils se reconnaissent au moyen des réactifs suivants :

Potasse et soude. — Dans les solutions concentrées, précipité blanc, gélatineux de chaux.

Ammoniaque. — Pas de précipité.

Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate de chaux.

Acide oxalique et oxalate d'ammoniaque. — Précipité blanc d'oxalate de chaux, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, mais très-soluble dans l'acide azotique : cette réaction est caractéristique pour les sels de chaux.

Acide sulfurique et sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de chaux; le précipité n'apparaît pas lorsque la liqueur est trop étendue, et se forme aussitôt qu'on y ajoute de l'alcool.

Les sels de chaux ne précipitent pas par une solution de gypse.

Chromate de potasse. — Pas de précipité.

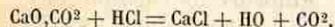
Acide hydrofluosilicique. — Pas de précipité.

Chlorure de calcium. CaCl .

Équiv. = 55,50

Le chlorure de calcium existe dans les eaux de la mer, dans les eaux de rivières, de fontaines, de puits; on le trouve souvent aussi dans les matériaux salpêtrés.

On donne naissance à ce composé dans la préparation de l'acide carbonique au moyen de l'acide chlorhydrique et du carbonate de chaux.



Le chlorure de calcium est blanc; sa saveur est amère; il cris-

tallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces. Il retient alors 49,12 pour 100 d'eau ou 6 équivalents.

Le chlorure de calcium a une grande affinité pour l'eau : c'est un des corps les plus déliquescents que l'on connaisse. L'eau peut en dissoudre 15 fois son poids à la température de 15°. Une dissolution saturée de chlorure de calcium n'entre en ébullition qu'à la température de 179°,5. Sa grande affinité pour l'eau le fait employer pour dessécher les gaz et pour enlever à certains liquides l'eau qu'ils peuvent tenir en dissolution.

En chauffant le chlorure de calcium hydraté, il entre en fusion dans son eau de cristallisation, se solidifie en perdant peu à peu toute son eau, et peut éprouver ensuite la fusion ignée.

Le chlorure de calcium fondu, puis exposé à la lumière pendant quelque temps, et porté ensuite dans l'obscurité, paraît lumineux : on lui donnait autrefois le nom de *phosphore de Homberg*.

Lorsque le chlorure de calcium est anhydre et qu'on le met en contact avec l'eau, il s'hydrate en produisant de la chaleur. Si l'on met au contraire du chlorure de calcium hydraté dans l'eau, cet hydrate se dissout rapidement, et abaisse la température du liquide. Un mélange de neige et de chlorure de calcium hydraté en poudre peut produire un froid capable de congeler le mercure.

Si l'on calcine à l'air le chlorure de calcium, il se transforme en partie en chaux, et prend une réaction alcaline. Toutefois cette altération n'a lieu qu'avec beaucoup de lenteur.

Chauffé avec les sulfates de baryte et de strontiane, le chlorure de calcium les transforme en sulfate de chaux, et produit des chlorures de baryum et de strontium.

Le chlorure de calcium anhydre se dissout facilement dans l'alcool : 10 parties d'alcool peuvent dissoudre 7 parties de chlorure de calcium anhydre, à la température de 80°. Si l'on fait évaporer cette dissolution, on obtient des lames rectangulaires qui contiennent 59 pour 100, ou 3 équivalents et demi d'alcool ; dans ce composé, l'alcool remplace l'eau de cristallisation (Graham).

Le chlorure de calcium se combine avec l'ammoniaque : 100 parties de chlorure anhydre peuvent absorber 119 parties d'ammoniaque, et former un composé qui a pour formule : $\text{ClCa}, 4\text{AzH}^3$. Aussi ne peut-on pas se servir du chlorure de calcium pour dessécher le gaz ammoniac.

Fluorure de calcium. CaFl .

Équiv. = 39.

Ce composé se trouve dans la nature : il porte en minéralogie

le nom de *spath fluor*. Il entre pour quelques millièmes dans la composition des os, et surtout de l'émail des dents.

Sa forme dominante est celle du cube ; sa densité est égale à 3,1. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il devient phosphorescent. Certaines variétés de spath fluor, désignées sous le nom de *chlorophane*, émettent après la calcination une lumière verte.

Le fluorure de calcium entre en fusion à une température élevée, et cristallise par le refroidissement. Comme il est insoluble dans l'eau, on peut l'obtenir par double décomposition en précipitant un fluorure soluble par un sel de chaux. Le fluorure de calcium résiste à l'action des hydrates de potasse et de soude, mais il est décomposé facilement par voie sèche, sous l'influence des carbonates de potasse et de soude.

La fluorure de calcium sert à préparer l'acide fluorhydrique et les fluorures de silicium et de bore.

Le fluorure de calcium présente souvent de belles teintes violettes, vertes ou jaunes : aussi l'emploie-t-on pour faire des objets d'ornement, tels que des coupes, des vases, etc.

Le spath fluor est exploité en général comme fondant ; on l'emploie surtout dans le traitement des minerais de cuivre.

Azotate de chaux. $\text{CaO}, \text{AzO}^5 + 4\text{HO}$.

Ce sel existe souvent en abondance dans les matériaux salpêtrés. Berzelius l'a trouvé en quantité notable dans les eaux des fontaines de Stockholm.

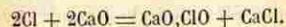
On peut l'obtenir facilement en dissolvant le carbonate de chaux dans l'acide azotique.

Pour l'avoir bien pur, comme il peut contenir de petites quantités d'azotates d'alumine, de fer ou de magnésie, on fait bouillir la dissolution avec un excès de chaux caustique, qui précipite les oxydes précédents insolubles.

Il est très-soluble dans l'eau, déliquescent, soluble dans l'alcool. Il cristallise dans l'eau en longs prismes hexagonaux qui contiennent 4 équivalents d'eau ; il se décompose facilement par la chaleur et laisse un résidu de chaux anhydre.

Chlorure de chaux.

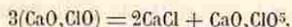
On donne le nom de *chlorure de chaux*, *chlorure décolorant*, à un mélange d'hypochlorite de chaux, de chlorure de calcium et de chaux qu'on prépare en traitant l'hydrate de chaux ou le lait de chaux par le chlore :



Le chlorure de chaux est blanc, amorphe, pulvérulent, d'une odeur d'acide hypochloreux qui rappelle celle du chlore ; l'eau le

dissout en grande quantité en laissant un résidu blanc qui n'est autre que l'hydrate de chaux en excès.

Quand on fait bouillir cette dissolution, elle se transforme en chlorure de calcium et en chlorate de chaux.



Lorsqu'on traite le chlorure de chaux par les acides affaiblis, même par l'acide carbonique, on en élimine l'acide hypochloreux; de là, la nécessité de conserver le chlorure de chaux à l'abri de l'air, dont l'acide carbonique déterminerait peu à peu sa décomposition.

Par suite de la facilité avec laquelle il est ainsi décomposé, le chlorure de chaux est un agent précieux de décoloration et de désinfection: il décolore la teinture de tournesol, l'indigo, etc.; il décompose l'acide sulfhydrique. La décoloration se produit lentement, si la décomposition de l'hypochlorite n'est due qu'à l'acide carbonique de l'air; elle a lieu instantanément lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide. L'acide hypochloreux mis en liberté agit sur l'hydrogène des composés en présence et par le chlore et par l'oxygène qu'il renferme, comme nous l'avons déjà indiqué dans la première partie de cet ouvrage, en parlant de l'acide hypochloreux.

La dissolution aqueuse de chlorure de chaux présente la propriété curieuse de se décomposer, même à froid, par le contact du bioxyde de manganèse, des bioxydes de cuivre et de mercure et du sesquioxyde de fer; elle produit un courant continu d'oxygène, qui ne s'arrête que lorsque tout le chlorure de chaux a été transformé en chlorure de calcium (Mitscherlich).

Préparation. — Ce produit s'obtient industriellement en faisant arriver un courant de chlore dans de grandes chambres en maçonnerie, aux murailles desquelles on a fixé des tablettes horizontales, recouvertes de chaux éteinte, sur une épaisseur de 12 centimètres environ. La chaux se transforme en chlorure de chaux sans changer d'aspect. Le produit ainsi préparé est placé dans des tonneaux doublés intérieurement de papier fort, et garnis de plâtre au fond, puis livré au commerce.

On prépare le chlore dans des bombes en grès A (fig. 29), enterrées dans un bain de sable et contenant de l'acide chlorhydrique; le bioxyde de manganèse en morceaux est contenu dans des sortes d'éprouvettes en terre percées de petits trous et plongeant d'une certaine quantité dans l'acide. Le gaz, sortant par le tube B, se lave dans d'autres bombes D et se rend dans la partie supérieure de la chambre. L'arrivée du chlore doit être lente afin d'éviter une élévation de température qui transformerait l'hypochlorite de chaux en chlorate. En outre, il faut arrêter l'entrée du gaz avant que toute la chaux soit transformée, afin

d'empêcher également la formation du chlorate, et aussi parce qu'un léger excès de chaux facilite la conservation du chlorure de chaux.

Usages. — Le chlorure de chaux est employé en quantité considérable pour le blanchiment des toiles et de la pâte à papier :

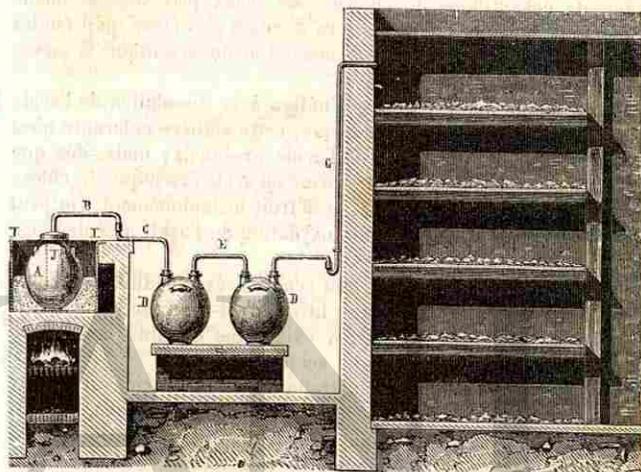


Fig. 29.

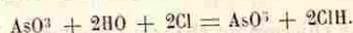
on s'en sert comme *rongeur* dans les fabriques de toiles peintes. Les miasmes qui se dégagent dans les salles d'hôpitaux, dans les amphithéâtres de dissection, dans les égouts, etc., peuvent être détruits par le chlorure de chaux qu'on arrose d'une petite quantité de vinaigre; ce corps doit toujours être employé en petite quantité, parce que le chlore en excès, venant à se répandre dans l'atmosphère, pourrait exercer une action fâcheuse sur la respiration.

On comprend que pour toutes ces applications le chlorure de chaux, qui contient sous un petit volume des quantités considérables de chlore qu'il laisse dégager avec la plus grande facilité, soit d'un emploi industriel et d'un transport bien plus commode que le chlore lui-même, soit à l'état de gaz, soit à l'état de dissolution.

Essais chlorométriques.

Le procédé qu'on suit généralement aujourd'hui pour titrer un chlorure décolorant est dû à Gay-Lussac. Il est fondé sur la pro-

priété que présente l'acide arsénieux, en dissolution dans l'acide chlorhydrique faible, de se changer, sous l'influence du chlore et de l'eau, en acide arsénique, comme l'indique l'équation suivante :



En faisant réagir sur une quantité constante d'acide arsénieux différents échantillons de chlorure de chaux pris sous le même poids, le titre de ces chlorures sera d'autant plus élevé qu'il faudra moins en employer pour transformer en acide arsénique la même quantité d'acide arsénieux.

Si l'on ajoute de la teinture d'indigo à la dissolution de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, cette matière colorante n'est pas détruite tant qu'il reste de l'acide arsénieux; mais, dès que cet acide est complètement transformé en acide arsénique, le chlore porte son action sur l'indigo et le détruit instantanément. On peut ainsi reconnaître le moment où l'oxydation de l'acide arsénieux est achevée.

Les essais chlorométriques sont rendus très-expéditifs par l'emploi d'une dissolution arsénieuse titrée, c'est-à-dire telle qu'un volume connu de cette dissolution exige une quantité connue de chlore pour être transformée en acide arsénique.

Cette dissolution s'obtient en traitant 4^{gr}.440 d'acide arsénieux par 30 grammes d'acide chlorhydrique étendu d'eau, de manière à lui faire occuper le volume de 1 litre. Cette quantité d'acide arsénieux est telle qu'elle peut être transformée exactement en acide arsénique par 1 litre de chlore.

S'il faut 2 litres de dissolution de chlorure de chaux pour peroxyder complètement 1 litre de la *liqueur arsénieuse normale*, c'est que ces deux litres de solution contiennent 1 litre de chlore; si une autre dissolution contenant du chlore libre ou du chlorure de chaux peut, sous le volume de $\frac{1}{2}$ litre, peroxyder 1 litre de *liqueur normale*, c'est qu'un litre de cette dissolution contient deux litres de chlore.

On voit donc qu'en déterminant le volume d'une dissolution d'un chlorure décolorant, qui est nécessaire pour peroxyder un volume connu de *liqueur arsénieuse normale*, on pourra apprécier la quantité de chlore contenue dans ce chlorure. Le titre d'un chlorure de chaux représente donc le nombre de litres de gaz chlore dégagé par kilogramme.

Pour faire un essai chlorométrique, on opère ainsi : On pèse 10 grammes du chlorure de chaux à essayer; on les broie à plusieurs reprises avec de l'eau, dans un mortier; on décante la *liqueur* dans un ballon d'un litre, et l'on complète le volume d'un litre avec de l'eau.

On introduit avec une pipette 10^{cc} de *liqueur normale arsénieuse*

dans un vase à fond plat; on colore ce liquide avec une goutte ou deux de sulfate d'indigo, et l'on y verse, en agitant le vase, la *liqueur chlorée* au moyen d'une burette. On s'arrête quand la décoloration a lieu, et on lit la quantité de *liqueur employée*. Supposons qu'il en ait fallu 108 divisions; on doit en conclure que, dans 108 divisions représentant 10^{cc}.8, il y a 10^{cc} de chlore. On connaîtra le volume de ce gaz contenu dans 1 litre, c'est-à-dire dans 1000 centimètres cubes de la dissolution faite avec les 10 grammes de chlorure de chaux, en établissant la proportion suivante :

$$\frac{x}{1000} = \frac{10}{10,8}; \quad x = \frac{10 \times 1000}{10,8} = 925,9^{\text{cc}}$$

Les 10 grammes de chlorure de chaux essayés peuvent donc dégager 925^{cc}.9 de chlore; 1 kilogramme de ce chlorure en dégagerait 100 fois plus, c'est-à-dire 92 litres 59. Le titre chlorométrique est donc 92,59.

Pour l'obtenir, on voit qu'il faut multiplier par 100 le volume de la *liqueur normale employée*, c'est-à-dire 10, et diviser ce produit par le volume de la solution du chlorure décolorant que l'on a dû verser.

Dans ces essais, il faut, comme nous l'avons indiqué, verser le chlorure de chaux dans la dissolution arsénieuse et non pas faire l'inverse, car alors l'acide chlorhydrique qui sert à dissoudre l'acide arsénieux, décomposant le chlorure de chaux, dégagerait plus de chlore que ne peut en absorber l'acide arsénieux déjà introduit; dès lors le résultat serait erroné.

Sulfate de chaux. CaO, SO^3 .

Équiv. = 68.

Le sulfate de chaux se rencontre dans la nature à l'état anhydre et à l'état hydraté.

Le sulfate anhydre qui porte le nom d'*anhydrite* ou de *karsténite* se trouve dans quelques terrains anciens. Le sulfate hydraté ou *gypse* est très-abondant.

Le gypse se présente, soit en couches contemporaines puissantes, dans les terrains tertiaires (bassin de Paris), ou dans la formation des marnes irisées (Meuse, Aveyron), soit en amas postérieurs dans les différents terrains secondaires (Alpes, Pyrénées); ces amas, constamment en relation avec des roches ignées, sont aussi fréquemment associés avec des dolomies, du sel gemme, du bitume et du soufre.

Certaines eaux naturelles contiennent du sulfate de chaux, on les nomme *eaux séléniteuses*; telles sont les eaux des puits de Paris.

Le sulfate de chaux hydraté cristallise sous forme de prismes

droits à base rhomboïdale, dont les angles sont de 113° et de 67° . Quelquefois ses cristaux sont accolés sous forme de fer de lance, qu'il est facile de cliver en lames minces et transparentes. Le plus ordinairement le gypse se rencontre en amas de couleur blanchâtre, à texture saccharoïde, formés par l'enchevêtrement de petits cristaux. Il constitue alors la *Pierre à plâtre*.

Les cristaux de gypse sont assez tendres pour être rayés par l'ongle.

Lorsque les cristaux de sulfate de chaux sont opaques, on lui donne le nom d'*albatre gypseux*. Il ne faut pas confondre ce sulfate de chaux avec l'albatre calcaire, qui est du carbonate de chaux.

Le sulfate de chaux est insipide ou d'une saveur légèrement amère : il est incolore, sa densité est égale à 2,31.

Ce sel est peu soluble dans l'eau et présente son maximum de solubilité à 35° . 1 litre d'eau à 0° dissout $2^{\text{r}},05$ de gypse, à 35° $2^{\text{r}},54$, et à 100° $1^{\text{r}},10$. Il entre plus facilement en dissolution dans l'acide sulfurique concentré, et forme avec cet acide un bisulfate $2\text{SO}^{\text{r}},\text{CaO},\text{HO}$, qui est décomposable par l'eau. Il est complètement insoluble dans l'eau alcoolisée.

Le sulfate de chaux hydraté contient 20,9 pour 100 d'eau ou 2 équivalents; il se déshydrate entièrement à une température inférieure à 130° , surtout dans un courant de gaz. Le sulfate anhydre est indécomposable par la chaleur.

Le sulfate de chaux hydraté présente la dureté de la pierre;

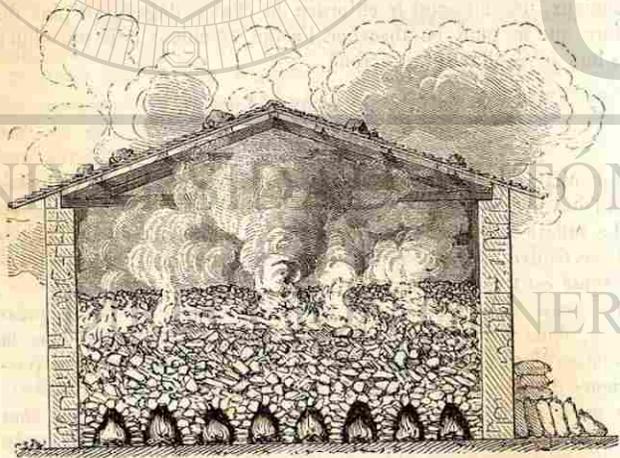


Fig. 30.

après sa déshydratation, il devient pulvérulent et farineux. Lors-

qu'on met le sulfate de chaux ainsi déshydraté en contact avec l'eau, il s'hydrate de nouveau, se combine avec les 2 équivalents d'eau que la chaleur lui avait fait perdre, et reprend sa dureté première en cristallisant.

Cette propriété permet d'employer le sulfate de chaux dans les constructions : lorsqu'on *cuit* le plâtre, on le déshydrate; quand on le *gâche*, on lui restitue précisément la quantité d'eau qui doit lui rendre sa dureté.

La cuisson du plâtre s'opère en brûlant des fagots ou des broussailles sous de petites voûtes formées avec les plus gros fragments de gypse, et sur lesquelles on entasse d'autres morceaux de plus en plus petits. La température du four ne doit pas être très-élevée, car une chaleur de 100 à 130° est suffisante pour déshydrater le sulfate de chaux; après la cuisson, on réduit le plâtre en poudre au moyen de meules. Nous représentons dans la figure 30 le four qui est employé pour la cuisson du plâtre.

Une calcination opérée à une température trop élevée fait éprouver au plâtre une sorte de fritte, et l'empêche de s'hydrater facilement.

Le plâtre, une fois calciné, doit être conservé à l'abri de l'humidité de l'air; sinon il s'hydrate peu à peu, *s'évente*, et perd alors une partie de ses qualités.

Un plâtre bien préparé doit dégager de la chaleur lorsqu'on le mélange avec l'eau. Souvent même on juge de la qualité d'un plâtre d'après l'élévation de la température qu'il produit en s'hydratant. Le plâtre dégage quelquefois de l'hydrogène sulfuré quand on le gâche; cela tient à la présence d'une certaine quantité de sulfure de calcium produit par l'action du charbon ou des gaz carburés sur le sulfate de chaux : ce sulfure dégage des traces d'acide sulfhydrique sous l'influence de l'eau et de l'acide carbonique.

Le plâtre, en se solidifiant, augmente de volume : cette propriété le rend éminemment propre au moulage, car, en se dilatant, il prend l'empreinte des traits les plus fins.

Le sulfate de chaux se transforme en sulfure de calcium sous l'influence des matières organiques en décomposition. Ce sulfure, se décomposant ensuite par l'action de l'acide carbonique, donne naissance à un dégagement d'acide sulfhydrique. On peut expliquer ainsi la présence de l'acide sulfhydrique dans certaines eaux qui contenaient originairement du sulfate de chaux (eaux d'Enghien).

Une décomposition semblable peut s'opérer dans le sol de certaines grandes villes, quand il s'y trouve, comme dans le sol de Paris, une grande quantité de sulfate de chaux. Ce sulfate de chaux, se transformant en sulfure, peut devenir, au bout d'un certain temps, une cause d'insalubrité. Aussi faut-il tâcher d'aérer

le sol des grandes villes, afin de transformer en sulfates les sulfures qui s'y trouvent, et qui peuvent, à certaines époques, donner lieu à des dégagements d'acide sulfhydrique (M. Chevreul).

Usages. — Le plâtre est employé dans les constructions comme mortier pour lier les matériaux, pour faire des enduits, etc. Il présente l'avantage de se solidifier en quelques minutes.

On donne le nom de *stuc* à du plâtre qu'on a gâché avec une eau tenant de la gélatine, et quelquefois de la gomme en dissolution.

Le stuc se laisse polir facilement, et présente quelquefois l'apparence du marbre. On lui donne des teintes très-variées; souvent même on introduit dans le stuc, avant sa solidification, des fragments de marbre qui se polissent ensuite avec le stuc lui-même.

Le stuc ne résiste pas à l'humidité, mais peut être employé dans l'intérieur des édifices.

Le *stuc à la chaux* est un mélange de chaux et de marbre pulvérisé : ainsi, au point de vue chimique, il ne présente pas d'analogie avec le stuc à base de plâtre.

Le *plâtre alumé* se prépare en faisant cuire la pierre à plâtre, la plongeant dans une dissolution d'alun et la calcinant de nouveau. Ce corps présente, comme le plâtre, la propriété de se solidifier assez rapidement, lorsqu'on le gâche avec l'eau; mais, en se solidifiant, il prend plus de dureté que le plâtre, et produit une masse qui possède à la fois la dureté et la demi-transparence du marbre; le plâtre alumé paraît résister mieux que le plâtre ordinaire à l'influence de l'humidité.

On peut donner au plâtre une grande dureté en le soumettant à l'action d'une dissolution de silicate de potasse qui produit à la surface du plâtre une couche de silicate de chaux (M. Kuhlmann).

Le plâtre est quelquefois employé en agriculture, pour amender les terres destinées à être converties en prairies artificielles. Il facilite aussi le développement de certaines plantes, et particulièrement des légumineuses, en favorisant la pénétration de la chaux, de la potasse et de l'ammoniaque dans les couches profondes du sol où s'enfoncent les racines de ces plantes.

Carbonate de chaux. CaO , CO_2 .

Équiv. = 50

Le carbonate de chaux est un des sels les plus importants par ses nombreuses applications et son abondance dans la nature.

Il se présente sous des états très-divers; tantôt cristallisé comme dans le *spath d'Islande* et *l'aragonite*; tantôt cristallin ou saccharoïde, formé de petits cristaux brillants enchevêtrés, comme dans

le *marbre blanc* ou *marbre statuaire*; tantôt amorphe comme dans la *craie* et les divers *calcaires*.

Le carbonate de chaux est dimorphe; on le trouve cristallisé en rhomboèdres et en prismes droits à base rectangle, deux formes tout à fait incompatibles. La variété rhomboédrique porte le nom de *spath d'Islande*, la variété prismatique celui d'*aragonite*. Sous ces deux formes, la densité du carbonate de chaux n'est pas la même : égale à 2,9 pour l'aragonite, elle n'est que de 2,7 pour le spath d'Islande.

La forme qu'affecte le carbonate de chaux paraît dépendre de la température à laquelle la cristallisation s'est effectuée; on peut en effet obtenir artificiellement cette substance cristallisée sous l'une ou l'autre forme : lorsqu'on précipite à froid par un carbonate alcalin un sel soluble de chaux, on a des rhomboèdres; lorsque la précipitation se produit à 100°, on obtient des prismes (G. Rose).

Le carbonate de chaux amorphe a quelquefois une texture compacte, comme dans les marbres de couleur employés pour la décoration des édifices, ou encore dans les pierres lithographiques. Le plus souvent il est constitué par des débris de coquilles d'animaux qui vivaient au fond des eaux, et qui attestent le mode de formation de ce genre de terrain. Dans cette catégorie nous pouvons ranger la craie et les divers calcaires utilisés dans les constructions.

Propriétés. — Le carbonate de chaux pur est blanc, mais il suffit de traces de matières étrangères pour le colorer : la coloration des marbres est due à des oxydes métalliques ou à des matières organiques.

Le carbonate de chaux se décompose, au rouge vif, en acide carbonique et en chaux. C'est sur cette propriété qu'est fondée la fabrication de la chaux. Toutefois cette décomposition cesse d'avoir lieu lorsque le carbonate de chaux est calciné dans un vase hermétiquement fermé. Il y a dissociation d'une minime portion de la matière; la tension du gaz mis en liberté atteint bientôt une valeur limite qui dépend de la température.

Si on calcine ainsi de la craie dans un canon de fusil scellé à ses deux extrémités, le carbonate de chaux entre en fusion et présente, après le refroidissement lent, toutes les propriétés du marbre (Hales).

On a cherché, il y a quelques années, à produire artificiellement du marbre par la fusion du carbonate de chaux amorphe. On a établi à Paris une usine où l'on a fabriqué des marbres incolores ou diversement colorés, en fondant de la craie pure ou mêlée à des oxydes métalliques. Cette entreprise n'a pas eu de

suite; mais le problème de la fabrication du marbre n'en est pas moins résolu.

L'expérience de Hales a permis du reste d'expliquer la présence du carbonate de chaux cristallisé dans les terrains d'origine ignée.

Tous les acides, même des acides faibles comme l'acide acétique, décomposent le carbonate de chaux et mettent l'acide carbonique en liberté.

Le carbonate de chaux est insoluble dans l'eau : aussi peut-on facilement le produire par double décomposition, en traitant un carbonate soluble par un sel de chaux.

L'eau chargée d'acide carbonique peut dissoudre une certaine quantité de carbonate de chaux.

Cette propriété rend compte de plusieurs phénomènes naturels : toutes les fois qu'une eau tenant de l'acide carbonique en dissolution passe sur des dépôts calcaires, elle dissout du carbonate de chaux.

Lorsque cette eau chargée de carbonate de chaux arrive au contact de l'air, ou encore lorsqu'on élève sa température, de l'acide carbonique se dégage et en même temps du carbonate de chaux se dépose en produisant des incrustations sur les corps avec lesquels elle est en contact. C'est ainsi que se forment :

1° Les dépôts calcaires qui obstruent souvent les tuyaux de conduite des eaux.

2° Les incrustations calcaires qui se déposent sur les parois des chaudières des machines à vapeur.

3° Les dépôts cristallins que l'on nomme *stalactites* et *stalagmites* : lorsqu'une eau tenant en dissolution de l'acide carbonique passe sur des roches calcaires, elle dissout, comme nous l'avons dit, du carbonate de chaux. En filtrant à travers les fissures des rochers qui forment certaines grottes naturelles, elle se divise en gouttes qui s'évaporent, et laissent déposer du carbonate de chaux. Quand ces concrétions se forment à la voûte des grottes, on leur donne le nom de *stalactites*; si elles se produisent sur le sol où l'eau tombe, on les nomme *stalagmites*. Quelquefois ces stalactites sont formés par une variété de carbonate de chaux translucide, à texture cristalline; on lui donne le nom d'*albatre calcaire*, et on l'emploie pour faire des objets d'ornement. Lorsque les stalactites sont zonées de jaune et de rouge, elles forment l'*albatre oriental*, qui peut souvent prendre un beau poli.

4° Les incrustations calcaires sont aussi produites par le carbonate de chaux; lorsqu'on expose divers objets, tels que des fruits, des nids d'oiseaux, des moules de diverses natures, etc., à l'action de certaines eaux minérales qui tiennent du carbonate de chaux en dissolution, ces objets se recouvrent d'incrustations calcaires que l'on nomme souvent *pétrifications*. Parmi les sources incru-

stantes, les plus célèbres sont celles de Carlsbad, qui produisent un dépôt calcaire zoné d'une grande finesse, et qui sert à faire des objets d'ornement; on cite également les eaux de San-Filippo en Toscane, de Saint-Allyre en Auvergne.

5° Les tufs calcaires, qui sont très-abondants dans certains pays et que l'on emploie comme pierres à bâtir, ont aussi la même origine. Plusieurs villes d'Italie ont été construites avec des tufs calcaires criblés de petites cavités et provenant évidemment de dépôts calcaires formés par la décomposition du bicarbonate de chaux.

Phosphates de chaux.

L'acide phosphorique se combine en plusieurs proportions avec la chaux, et donne naissance aux sels suivants :

Phosphate de chaux tribasique. $3\text{CaO}, \text{PhO}^5$.

(PHOSPHATE DE CHAUX DES OS.)

Équiv. = 155.

Ce phosphate est blanc, insoluble dans l'eau, on peut le préparer en versant du chlorure de calcium dans le phosphate de soude qui a pour formule : $\text{PhO}^3, 3\text{NaO}$.

La partie non organique des os contient plus de 80 pour 100 de ce phosphate de chaux; on peut le retirer des os calcinés en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique et précipitant la dissolution par un excès d'ammoniaque.

Ce composé est très-abondamment répandu dans la nature; dans plusieurs étages géologiques, il se trouve à l'état de nodules. L'une des variétés les plus importantes, formée d'ossements et d'excréments fossiles, a reçu le nom de *coprolithes*.

Enfin on rencontre dans l'Estramadure une combinaison de ce sel avec le chlorure ou le fluorure de calcium; on lui donne le nom d'*apatite*.

L'apatite a pour formule $3(3\text{CaO}, \text{PhO}^5) + \text{CaFl}$. MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron ont pu la préparer artificiellement.

Ces différentes variétés naturelles de phosphate de chaux ont pris aujourd'hui une grande importance par suite de leur emploi en agriculture. Le plus souvent, pour rendre ces phosphates plus rapidement assimilables par les plantes, on les transforme en phosphate acide de chaux, $\text{CaO}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{PhO}^5$, qui est soluble, et pour cela on les traite par l'acide sulfurique à 50° Baumé.

Il n'est pas nécessaire d'employer des acides énergiques pour effectuer cette transformation; l'eau chargée d'acide carbonique suffit pour la produire. C'est grâce à cette propriété que le phosphate de chaux du sol peut être rendu soluble et absorbé par les plantes.

Phosphate de chaux neutre. $2\text{CaO}, \text{HO}, \text{PhO}^3$.

On obtient le phosphate de chaux neutre en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate de soude ordinaire, PhO^3 ; $2\text{NaO}, \text{HO}$ dans une dissolution de chlorure de calcium.

Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau. Il existe dans certaines concrétions urinaires.

Phosphate acide de chaux. $\text{CaO}, 2\text{HO}, \text{PhO}^3$.

Ce phosphate est très-soluble dans l'eau; il cristallise en lames nacrées déliquescents; on l'obtient ordinairement en traitant le phosphate de chaux des os par l'acide sulfurique; il se produit du sulfate de chaux qui se précipite, et la liqueur, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne des cristaux de phosphate acide de chaux.

Ce sel donne du phosphore lorsqu'on le calcine avec du charbon.

MAGNÉSIUM. Mg.

Equiv. = 12.

Le magnésium se rencontre dans la nature à différents états: les eaux de la mer en renferment à l'état de chlorure; il entre dans la constitution de la *dolomie*, minéral abondant, qui est un carbonate double de chaux et de magnésie. Enfin, un grand nombre de silicates contiennent de la magnésie au nombre de leurs éléments; tels sont le *talc*, la *serpentine*, l'*écume de mer*, etc.

M. Bussy a isolé le magnésium en 1829, en suivant un procédé semblable à celui qu'avait employé M. Wöhler pour obtenir l'aluminium et le glucinium. Ce procédé consiste à chauffer dans un creuset de platine dont le couvercle est maintenu avec un fil de fer, un mélange de chlorure de magnésium anhydre et de potassium; le magnésium est mis en liberté. On reprend la masse par l'eau, qui dissout le chlorure de potassium et laisse le magnésium.

Plus récemment, M. Bunsen a préparé le magnésium en décomposant par un courant électrique le chlorure de magnésium fondu.

Enfin MM. Deville et Caron ont rendu pratique le procédé de M. Bussy, en substituant le sodium au potassium et ajoutant du sel marin et du spath fluor qui servent de fondant. On verse dans un creuset porté au rouge vif un mélange de :

Chlorure de magnésium anhydre.....	6 parties.
Sodium en morceaux.....	1 —
Chlorure de sodium.....	4 —
Fluorure de calcium.....	1 —

Il se produit une vive réaction; lorsqu'elle est terminée et la masse fondue, on retire du feu. Le métal ainsi obtenu n'est pas tout à fait pur, il contient du silicium, qui le rend cassant. Pour l'en débarrasser, il faut le distiller dans un courant d'hydrogène.

Le magnésium est d'un blanc pur; il possède un éclat métallique qui rappelle celui de l'argent: il est malléable, fusible à la température rouge et volatil comme le zinc.

Sa densité est 1,75. Il est malléable quand il est bien pur, mais il est très-peu ductile.

Le magnésium est inaltérable dans l'air sec; il s'oxyde lentement sous l'influence de l'air humide. Il brûle avec vivacité lorsqu'on le chauffe dans l'oxygène et se convertit en oxyde de magnésium (magnésie). Le magnésium brûle aussi dans un courant de chlore et dans la vapeur de brome ou d'iode; ce métal décompose l'eau, même en présence des acides les plus faibles, tels que l'acide carbonique par exemple.

Usages. — L'éclat de la flamme du magnésium a fait proposer son emploi pour l'éclairage. Un fil de magnésium de 0^{mm},297 de diamètre, en état de combustion, possède un pouvoir éclairant égal à celui de 14 bougies d'acide stéarique de 10 au kilogramme. Dans l'oxygène, cette lumière est plus vive encore. M. Bunsen a constaté que 0^{sr},1 de magnésium brûlant dans l'oxygène, produit un éclat égal à celui de 110 bougies.

M. Schmidt a même eu la pensée de se servir du magnésium pour la construction d'une *lampe au magnésium* constituée par un fil de ce métal roulé sur des bobines et qui est déroulé par un mouvement d'horlogerie pour en faire monter régulièrement l'extrémité qu'on brûle dans une lampe spéciale. On a proposé l'emploi de cette lampe pour des éclairages très-intenses, tels que des feux de nuit, l'éclairage des phares, celui des lampes de plongeur, les signaux en mer, etc. Non-seulement la force de l'éclat optique de la flamme du magnésium peut rendre cette lampe utile, mais aussi l'action chimique ou photochimique qu'elle possède peut lui donner de l'importance. D'après M. Bunsen, l'action photochimique du soleil n'est que 36,6 fois plus considérable que celle de la flamme du magnésium. On pourra donc l'employer avec avantage pour photographier pendant la nuit, ou pour opérer dans des constructions souterraines peu éclairées, etc.

Les applications industrielles de la lumière du magnésium se multiplieraient sans doute rapidement, si l'on arrivait à obtenir le métal d'une manière plus économique.

Phosphate de chaux neutre. $2\text{CaO}, \text{HO}, \text{PhO}^3$.

On obtient le phosphate de chaux neutre en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate de soude ordinaire, PhO^3 ; $2\text{NaO}, \text{HO}$ dans une dissolution de chlorure de calcium.

Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau. Il existe dans certaines concrétions urinaires.

Phosphate acide de chaux. $\text{CaO}, 2\text{HO}, \text{PhO}^3$.

Ce phosphate est très-soluble dans l'eau; il cristallise en lames nacréées déliquescentes; on l'obtient ordinairement en traitant le phosphate de chaux des os par l'acide sulfurique; il se produit du sulfate de chaux qui se précipite, et la liqueur, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne des cristaux de phosphate acide de chaux.

Ce sel donne du phosphore lorsqu'on le calcine avec du charbon.

MAGNÉSIUM. Mg.

Equiv. = 12.

Le magnésium se rencontre dans la nature à différents états: les eaux de la mer en renferment à l'état de chlorure; il entre dans la constitution de la *dolomie*, minéral abondant, qui est un carbonate double de chaux et de magnésie. Enfin, un grand nombre de silicates contiennent de la magnésie au nombre de leurs éléments; tels sont le *talc*, la *serpentine*, l'*écume de mer*, etc.

M. Bussy a isolé le magnésium en 1829, en suivant un procédé semblable à celui qu'avait employé M. Wöhler pour obtenir l'aluminium et le glucinium. Ce procédé consiste à chauffer dans un creuset de platine dont le couvercle est maintenu avec un fil de fer, un mélange de chlorure de magnésium anhydre et de potassium; le magnésium est mis en liberté. On reprend la masse par l'eau, qui dissout le chlorure de potassium et laisse le magnésium.

Plus récemment, M. Bunsen a préparé le magnésium en décomposant par un courant électrique le chlorure de magnésium fondu.

Enfin MM. Deville et Caron ont rendu pratique le procédé de M. Bussy, en substituant le sodium au potassium et ajoutant du sel marin et du spath fluor qui servent de fondant. On verse dans un creuset porté au rouge vif un mélange de :

Chlorure de magnésium anhydre.....	6 parties.
Sodium en morceaux.....	1 —
Chlorure de sodium.....	4 —
Fluorure de calcium.....	1 —

Il se produit une vive réaction; lorsqu'elle est terminée et la masse fondue, on retire du feu. Le métal ainsi obtenu n'est pas tout à fait pur, il contient du silicium, qui le rend cassant. Pour l'en débarrasser, il faut le distiller dans un courant d'hydrogène.

Le magnésium est d'un blanc pur; il possède un éclat métallique qui rappelle celui de l'argent: il est malléable, fusible à la température rouge et volatil comme le zinc.

Sa densité est 1,75. Il est malléable quand il est bien pur, mais il est très-peu ductile.

Le magnésium est inaltérable dans l'air sec; il s'oxyde lentement sous l'influence de l'air humide. Il brûle avec vivacité lorsqu'on le chauffe dans l'oxygène et se convertit en oxyde de magnésium (magnésie). Le magnésium brûle aussi dans un courant de chlore et dans la vapeur de brome ou d'iode; ce métal décompose l'eau, même en présence des acides les plus faibles, tels que l'acide carbonique par exemple.

Usages. — L'éclat de la flamme du magnésium a fait proposer son emploi pour l'éclairage. Un fil de magnésium de 0^{mm},297 de diamètre, en état de combustion, possède un pouvoir éclairant égal à celui de 14 bougies d'acide stéarique de 10 au kilogramme. Dans l'oxygène, cette lumière est plus vive encore. M. Bunsen a constaté que 0^{sr},1 de magnésium brûlant dans l'oxygène, produit un éclat égal à celui de 110 bougies.

M. Schmidt a même eu la pensée de se servir du magnésium pour la construction d'une *lampe au magnésium* constituée par un fil de ce métal roulé sur des bobines et qui est déroulé par un mouvement d'horlogerie pour en faire monter régulièrement l'extrémité qu'on brûle dans une lampe spéciale. On a proposé l'emploi de cette lampe pour des éclairages très-intenses, tels que des feux de nuit, l'éclairage des phares, celui des lampes de plongeur, les signaux en mer, etc. Non-seulement la force de l'éclat optique de la flamme du magnésium peut rendre cette lampe utile, mais aussi l'action chimique ou photochimique qu'elle possède peut lui donner de l'importance. D'après M. Bunsen, l'action photochimique du soleil n'est que 36,6 fois plus considérable que celle de la flamme du magnésium. On pourra donc l'employer avec avantage pour photographier pendant la nuit, ou pour opérer dans des constructions souterraines peu éclairées, etc.

Les applications industrielles de la lumière du magnésium se multiplieraient sans doute rapidement, si l'on arrivait à obtenir le métal d'une manière plus économique.

Magnésie. MgO .

Équiv. = 20.

Le magnésium ne se combine qu'en une seule proportion avec l'oxygène, pour former un oxyde qui a pour formule MgO , et que l'on nomme *magnésie*.

On prépare cette base, à l'état d'hydrate, en précipitant un sel de magnésie par de la potasse en excès. En calcinant cet hydrate, on obtient la magnésie anhydre, qu'on peut préparer directement en décomposant par la chaleur le carbonate ou l'azotate de magnésie; on reconnaît que la magnésie est caustique lorsqu'elle se dissout sans effervescence dans les acides.

La magnésie est pulvérulente, blanche, insipide, inodore, d'une densité égale à 2,3. L'eau à la température ordinaire dissout $\frac{1}{5142}$ de magnésie, et $\frac{1}{56000}$ à la température de 100° . La magnésie est donc, comme la chaux, moins soluble à chaud qu'à froid. Elle sature les acides même les plus forts, possède une réaction faiblement alcaline, et verdit le sirop de violettes. Lorsqu'on la met en contact avec l'eau, elle s'hydrate très-lentement; si on l'expose à l'air, elle absorbe à la fois l'acide carbonique et l'humidité. Son hydrate est représenté par la formule MgO,HO .

La magnésie est absolument fixe et infusible à toutes les températures de nos fourneaux. Toutefois, après avoir été fortement calcinée, elle est devenue plus difficilement soluble dans l'eau et même dans les acides.

La magnésie est indécomposable par la pile, ainsi que par le charbon et le potassium, ce qui la distingue des alcalis, de la baryte et de la chaux.

Lorsqu'on précipite un sel de magnésie par la potasse, on obtient de la magnésie hydratée; ce même hydrate se trouve dans la nature cristallisé en paillettes blanches, et porte le nom de *brucite*. La brucite exposée à l'air ne se carbonate pas, et se distingue sous ce rapport de l'hydrate de magnésie artificiel.

On peut obtenir de la magnésie cristallisée en décomposant par la chaux le borate de magnésie porté à la température d'un four à porcelaine. Cette méthode, qui est une sorte de *précipitation par voie sèche*, permet d'obtenir à l'état cristallisé les protoxydes de nickel, de cobalt, de manganèse, etc. (Ebelmen).

Usages de la magnésie. — La magnésie est employée en médecine pour saturer les acides qui se développent dans l'estomac pendant les mauvaises digestions; elle sert aussi dans les cas d'empoisonnement par les acides et même par l'acide arsénieux. La magnésie se combine directement avec l'acide arsénieux, elle forme ainsi un composé insoluble; elle ne doit pas être remplacée,

comme contre-poison de l'acide arsénieux, par le carbonate de magnésie qui est sans action sur cet acide (M. Bussy).

Caractères distinctifs des sels de magnésie.

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de magnésie, insoluble dans un excès d'alcali; la présence des substances organiques s'oppose quelquefois à cette précipitation.

Ammoniaque. — Précipité blanc qui disparaît complètement dans un excès de sel ammoniacal.

Les sels de magnésie ont une grande tendance à s'unir aux sels ammoniacaux pour former des sels doubles indécomposables par l'ammoniaque. Aussi, dans les sels neutres, la moitié seulement de la magnésie est précipitée par l'ammoniaque; l'acide du sel de magnésie décomposé forme un sel ammoniacal qui se combine avec le sel non encore décomposé; il se produit un sel double sur lequel l'ammoniaque n'a plus d'action. Ce sel prend naissance immédiatement dans une dissolution acide d'un sel de magnésie; aussi l'ammoniaque ne donne aucun précipité dans une telle dissolution.

Carbonate de potasse. — Précipité blanc de carbonate de magnésie basique; ce précipité est soluble dans un excès de sel ammoniacal; si la dissolution du sel de magnésie est acide, le précipité ne se forme que par l'ébullition.

Bicarbonate de potasse. — Pas de précipité à froid: la dissolution se trouble par la chaleur.

Carbonate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Acide sulfurique, acide hydrofluosilicique, acide perchlorique, sulfures, cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité.

Phosphate de soude ammoniacal. — Précipité blanc de phosphate ammoniacal-magnésien insoluble dans l'eau et dans un excès de sel ammoniacal.

Acide oxalique. — Pas de précipité.

Les sels de magnésie ont une saveur amère. Chauffés au chalumeau avec de l'azotate de cobalt, ils prennent une teinte rouge pâle.

Chlorure de magnésium. $MgCl$.

Équiv. = 47,5.

On prépare le chlorure de magnésium hydraté, en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésie dans l'acide chlorhydrique: cette dissolution laisse déposer par la concentration des aiguilles incolores et déliquescents de chlorure de magnésium hydraté dont la formule est $MgCl + 5HO$. Ce sel se décompose à une température peu élevée, donne naissance à un dépôt de magnésie et à un dégagement d'acide chlorhydrique; toutefois, pour que cette

décomposition soit complète, on doit chauffer à plusieurs reprises le résidu avec de l'eau. $MgCl + HO = MgO + HCl$.

Pour obtenir du chlorure de magnésium anhydre, il faut ajouter à la dissolution de chlorure de magnésium dans l'eau, un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque : on forme ainsi une combinaison de chlorure de magnésium et de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce sel double n'est pas décomposé par l'évaporation ; lorsqu'on le calcine au rouge dans un creuset, le sel ammoniac se volatilise et il reste pour résidu du chlorure de magnésium anhydre qui se présente sous la forme de lamelles blanches et micacées semblables au blanc de baleine et extrêmement déliquescentes.

On peut aussi préparer le chlorure de magnésium anhydre en décomposant, sous l'influence de la chaleur, la magnésie par le chlore, ou en chauffant au rouge un mélange intime de 1 partie de magnésie et 2 parties de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'alcool dissout la moitié de son poids de chlorure de magnésium anhydre.

Le chlorure de magnésium existe en quantité très-considérable dans les eaux mères des marais salants, dont on a retiré le sulfate de soude, par le procédé de M. Balard. On a proposé d'utiliser ces eaux mères en les évaporant à sec et en les calcinant pour en retirer l'acide chlorhydrique. Ce procédé pourrait être utilisé dans certaines localités où l'acide chlorhydrique est rare (Pelouze).

Le chlorure de magnésium existant dans les eaux de la mer et dans celles d'un grand nombre de sources, et d'autre part ce sel se décomposant facilement lorsqu'on évapore sur le feu sa dissolution, il faut avoir soin, lorsqu'on distille ces eaux pour obtenir de l'eau pure, de ne pas pousser trop loin la distillation, sans quoi l'eau obtenue serait souillée par de l'acide chlorhydrique.

Sulfate de magnésie. $MgO, SO^3 + 7HO$.

Le sulfate de magnésie se présente sous forme de petites aiguilles d'une saveur amère et salée, solubles dans l'eau; 100 parties d'eau en dissolvent 32, 76 à 14°, 5 et 72 parties à 97°.

Le sulfate de magnésie peut contenir des quantités variables d'eau de cristallisation, suivant la température à laquelle s'est effectuée cette cristallisation : se fait-elle à la température ordinaire, le sel renferme 7 équivalents d'eau et a pour formule $MgO, SO^3 + 7HO$; obtenus à 0°, les cristaux ont pour formule $MgO, SO^3 + 12HO$; à 30°, $MgO, SO^3 + 6HO$.

Le sulfate de magnésie s'effleurit lorsqu'on l'abandonne au contact de l'air.

Lorsqu'on soumet ce sel à l'action de la chaleur, il subit successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée, et se décompose ensuite à une température élevée : quand on le calcine avec du char-

bon, il laisse un résidu de magnésie qui ne contient pas de sulfure.

Le sulfate de magnésie est décomposé par le sel marin, en présence de l'eau et sous l'influence d'une basse température, en sulfate de soude et en chlorure de magnésium.

Le sulfate de magnésie existe en dissolution dans les eaux de la mer et dans celles de certaines sources, à Epsom en Angleterre, à Sedlitz en Bohême, etc.; aussi le nomme-t-on *sel d'Epsom*, *sel de Sedlitz*.

On explique sa formation naturelle en admettant que certaines eaux, en passant sur du sulfate de chaux, dissolvent une certaine quantité de ce sel qui agit ensuite sur le carbonate de magnésie contenu dans la *dolomie* (carbonate de chaux et de magnésie), et produit du sulfate de magnésie et du carbonate de chaux :



Cette explication peut être vérifiée par une expérience directe : une eau saturée de sulfate de chaux, que l'on fait passer plusieurs fois sur une couche de calcaire magnésien pulvérisé, se charge de sulfate de magnésie et il se dépose du carbonate de chaux.

Le sulfate de magnésie peut être obtenu en grand, en traitant la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie) par l'acide sulfurique; il se forme du sulfate de chaux presque insoluble et du sulfate de magnésie soluble : ce dernier sel est purifié ensuite par cristallisation.

On peut encore préparer le sulfate de magnésie en grillant des schistes magnésiens et pyriteux. On porte la masse à une température assez élevée pour décomposer les sulfates de fer et de cuivre qui se forment pendant le grillage, et les transformer en oxydes insolubles : en reprenant le résidu par l'eau, on dissout le sulfate de magnésie.

Le sulfate de magnésie est employé en médecine comme sel purgatif, à la dose de 30 à 50 grammes. Il sert aussi à la préparation de la magnésie blanche.

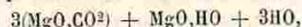
Carbonate de magnésie. MgO, CO^2 .

Equiv. = 42.

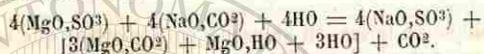
Le carbonate de magnésie anhydre se trouve dans la nature, cristallisé en rhomboédres, comme le carbonate de chaux; les angles de ces deux genres de cristaux diffèrent même très-peu. Mais la magnésie est surtout répandue à l'état de carbonate double de chaux et de magnésie, composé auquel les minéralogistes ont donné le nom de *dolomie*.

On prépare en grand, pour les besoins de la médecine, un hydrocarbonate de magnésie en versant un excès de carbonate de soude dans une dissolution bouillante de sulfate de magnésie; il se produit un précipité blanc gélatineux qui se transforme par la dessic-

cation en une masse blanche, douce au toucher et d'une légèreté remarquable, que l'on trouve dans le commerce sous forme de briquettes carrées. C'est la *magnésie blanche* des pharmaciens. Il se dégage en même temps de l'acide carbonique, le produit formé a en effet pour composition



et il résulte de la réaction suivante :



Quand la précipitation n'est pas faite à la température de l'ébullition, le produit obtenu n'a pas de composition bien déterminée.

On prépare en Angleterre la magnésie blanche en traitant la dolomie par de l'eau chargée d'acide carbonique à la pression de plusieurs atmosphères. On obtient ainsi une dissolution de carbonate de magnésie contenant un peu de chaux; on le porte à l'ébullition, l'acide carbonique se dégage et le carbonate de magnésie se précipite.

En effet le carbonate de magnésie, comme le carbonate de chaux, est insoluble dans l'eau pure, mais il se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique. La solution ainsi obtenue abandonne par évaporation du carbonate de magnésie hydraté. Si l'évaporation se fait à la température ambiante, les cristaux ont pour composition $\text{MgO}, \text{CO}_2 + 3\text{HO}$; si au contraire l'évaporation se fait à basse température, on obtient des cristaux dont la formule est $\text{MgO}, \text{CO}_2 + 5\text{HO}$. Ces deux carbonates perdent leur eau sous l'influence d'une température peu élevée et donnent du carbonate anhydre.

Phosphate ammoniaco-magnésien. ($2\text{MgO}, \text{AzH}^+\text{O}, \text{PhO}^- + 12\text{HO}$)

On prépare ce sel en ajoutant à la dissolution d'un sel de magnésie, du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque, et enfin une dissolution de phosphate de soude ordinaire. Il se forme au bout de quelques instants un précipité cristallin blanc, grenu, légèrement soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans une eau qui tient des sels en dissolution. Exposé à une température rouge, il devient subitement incandescent, et laisse pour résidu du pyrophosphate de magnésie qui contient 35,6 pour 100 de magnésie, et qui a pour composition : $\text{PhO}^-, 2\text{MgO}$.

Le phosphate ammoniaco-magnésien sert à reconnaître et à doser la magnésie.

On a trouvé ce sel dans le blé, dans l'urine humaine putréfiée, et dans quelques calculs urinaires.

Silicates de magnésie.

La silice et la magnésie peuvent se combiner entre elles en

plusieurs proportions. La nature présente un grand nombre de silicates de magnésie, qui portent les noms de *talc*, *stéatite*, *écume de mer*, *péridot*, *serpentine*, etc.

ALUMINIUM. Al.

Équiv. = 13, 68.

Propriétés. — L'aluminium est d'un blanc légèrement bleuâtre; sa densité est égale à 2,56, c'est-à-dire à celle du verre ordinaire. Cette densité s'élève à 2,67 par l'action du marteau, du laminoir ou de la filière. L'aluminium est ductile et malléable; il est doué d'une remarquable sonorité, tout à fait comparable, sinon supérieure, à celle du bronze ou de l'acier trempé. Il est très-bon conducteur de la chaleur.

Ce métal est moins fusible que le zinc, mais plus fusible que l'argent; il entre en fusion au rouge vif et peut être maintenu à cette température, au contact de l'air, sans s'oxyder sensiblement. Il est inaltérable à l'air sec ou humide, ainsi qu'aux émanations sulfureuses.

L'aluminium ne décompose la vapeur d'eau qu'au rouge vif et d'une manière incomplète.

Les acides azotique et sulfurique n'exercent aucune action à froid sur l'aluminium et ne l'attaquent que lentement à chaud. L'acide chlorhydrique le dissout aisément en dégageant de l'hydrogène et formant du chlorure d'aluminium hydraté.

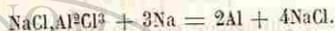
La potasse et la soude en fusion n'attaquent pas l'aluminium. Mais quand on traite le métal par des dissolutions étendues de ces bases, on obtient des aluminates alcalins et un dégagement d'hydrogène.

Ces deux réactions démontrent que l'alumine se comporte comme une base en présence des acides énergiques, et comme un acide en présence des bases puissantes.

Préparation. — L'aluminium a été isolé en 1827 par M. Wöhler, en décomposant dans un creuset de platine le chlorure d'aluminium anhydre par le potassium; il se forme dans cette réaction du chlorure de potassium et de l'aluminium. On reprend la masse par l'eau froide, qui dissout le chlorure de potassium, et laisse l'aluminium sous forme d'une poudre grise, très-altérable, parce que le métal ainsi obtenu est loin d'être pur.

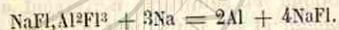
En 1854, M. H. Sainte-Claire Deville, reprenant l'étude de ce métal, réussit à l'obtenir à l'état de pureté et en masses considérables. Le mode de préparation auquel M. Deville s'est arrêté est le suivant : Dans un four à réverbère chauffé au rouge vif, on projette un mélange de 2 parties de sodium et de 12 parties de chlorure double d'aluminium et de sodium, auquel on ajoute 5 parties

de cryolithe (fluorure double d'aluminium et de sodium) qui, augmentant la fusibilité de la matière, permet au métal de se rassembler plus facilement. En même temps on supprime le passage de la flamme du foyer, qui va directement alors à la cheminée. Il se produit une vive réaction entre le sodium et le chlorure double :



Quand la réaction est terminée, on laisse de nouveau la flamme passer dans le fourneau, et on élève un peu plus la température pour augmenter la fluidité de la masse. En débouchant ensuite une ouverture, on fait écouler du fourneau d'abord la scorie, mélange de chlorure et de fluorure de sodium qui surnage le métal, puis ce métal lui-même, que l'on reçoit dans des caisses plates où il se refroidit aussitôt. L'aluminium ainsi obtenu est fondu de nouveau dans un creuset et coulé en lingots. Le rendement est d'environ 1 kilogramme d'aluminium par 3 kilogrammes de sodium.

On peut aussi extraire l'aluminium de la cryolithe, fluorure double d'aluminium et de sodium que l'on rencontre en masses cristallines très-épaisses au Groënland. Ce fluorure se réduit par le sodium comme le chlorure double :



La cryolithe donne un métal moins pur, aussi n'est-elle guère employée que mélangée au chlorure double dans la préparation ordinaire de l'aluminium.

Usages. — L'aluminium est employé dans la bijouterie. On s'en sert aussi pour faire les plus petits poids destinés aux balances de précision, des fléaux de balances, etc.

Les bronzes d'aluminium (alliages de cuivre et d'aluminium) possèdent des propriétés précieuses qui les rendent propres à de nombreuses applications; ils ont la couleur et l'éclat de l'or, en même temps que la ténacité du fer.

Oxyde d'aluminium. — Alumine. Al^2O^3 .

Equiv. = 51,36.

Cet oxyde existe en grande quantité dans la nature; on le trouve uni à la silice dans les argiles, les feldspaths, le mica, etc., et dans un grand nombre de minéraux.

Lorsque l'alumine est pure et anhydre, on lui donne le nom de *corindon*. Le corindon est la substance la plus dure que l'on connaisse après le diamant. Sa densité est 3,97. Il cristallise en rhomboédres.

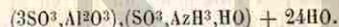
Le corindon est appelé *corindon hyalin* ou *saphir blanc* lors-

qu'il est incolore. Si le corindon est coloré en rouge, il porte le nom de *rubis oriental*; s'il est bleu, on le nomme *saphir*; s'il est vert, il constitue l'*émeraude orientale*. Lorsqu'il est jaune, on le nomme *topaze orientale*; *améthyste orientale*, s'il est violet. Ces différentes colorations de l'alumine ne sont dues qu'à des traces de matières étrangères. Sous ces différentes variétés, le corindon constitue des pierres précieuses dont la valeur est souvent comparable à celle du diamant.

L'alumine se rencontre dans la nature combinée avec les oxydes de fer, de manganèse, de zinc et de magnésium; la formule générale de ces composés est $\text{MO, Al}^2\text{O}^3$. Le plus important est le dernier, qu'on connaît sous les noms de rubis *balais* ou de rubis *spinelle*. Ces corps cristallisent en octaèdres réguliers; ils ont été reproduits par Ebelmen.

L'émeri est un corindon coloré en noir qui contient une assez grande quantité de fer: on l'emploie pour tailler les agates, polir les glaces, les métaux, etc.

Pour préparer artificiellement l'alumine pure et anhydre on calcine au rouge l'alun ammoniacal, qui a pour formule :



Tous les éléments qui entrent dans ce sel se dégagent par la chaleur, à l'exception de l'alumine, qui reste parfaitement pure.

L'alumine ainsi préparée est une poudre blanche insoluble dans l'eau; elle happe à la langue; elle est infusible aux températures les plus élevées que l'on puisse produire dans les fourneaux; elle entre en fusion lorsqu'on la soumet à l'action du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène et devient très-fluide: elle ne peut pas, comme la silice, être étirée en fils. En la fondant avec des traces de chromate de potasse, on a obtenu des *rubis artificiels*, d'un très-petit volume (M. Gaudin).

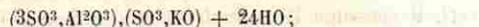
L'alumine est indécomposable par la chaleur et par l'électricité. Elle n'est décomposée ni par le chlore, ni par le charbon, ni par le potassium. On n'a pu l'attaquer qu'en faisant agir à la fois sur elle le charbon et le chlore, à haute température.

L'alumine anhydre est très-difficilement soluble dans les acides et dans les alcalis.

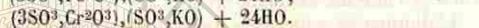
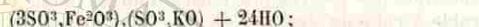
Quoiqu'il n'existe qu'une combinaison de l'aluminium avec l'oxygène, on représente l'alumine par la formule Al^2O^3 , parce que cette base est isomorphe avec les oxydes dont l'équivalent est représenté par 2 équivalents de métal et 3 équivalents d'oxygène.

Ainsi le corindon cristallise comme le peroxyde de fer et le sesquioxyde de chrome qui ont pour formule Fe^2O^3 — Cr^2O^3 ; et de plus ces oxydes peuvent se remplacer mutuellement dans les différentes combinaisons salines sans altérer la forme cristalline des

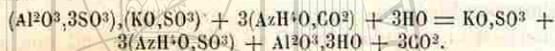
sels. On connaît, en effet, un sulfate double d'alumine et de potasse qui porte le nom d'*alun* et qui a pour formule :



Ce sel cristallise en cubes ou en octaèdres. Le peroxyde de fer et l'oxyde de chrome forment aussi des aluns qui cristallisent exactement comme l'alun d'alumine, et qui ont pour formules :



Alumine hydratée. — On prépare l'alumine hydratée en précipitant un sel d'alumine, le plus ordinairement une dissolution d'alun, par de l'ammoniaque ou mieux par le carbonate d'ammoniaque.



L'acide carbonique se dégage et il se forme un précipité gélatineux qui, jeté sur un filtre, lavé, puis séché, présente la composition $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$.

On obtient depuis peu l'alumine, au moyen de l'aluminate de soude, préparé en calcinant avec du carbonate de soude une argile appelée *bauxite*, formée d'alumine et de sesquioxyde de fer. Il se forme, pendant la calcination, de l'aluminate de soude, soluble dans l'eau, et du sesquioxyde de fer insoluble. L'aluminate, traité par une quantité convenable d'acide chlorhydrique, donne du chlorure de sodium et de l'alumine.



L'alumine hydratée, qui est blanche à l'état humide, devient translucide en se desséchant. Elle retient très-fortement ses trois équivalents d'eau, et ne les abandonne qu'au rouge vif.

Lorsqu'elle a été calcinée, l'alumine ne s'hydrate plus de nouveau, mais elle a la propriété de condenser l'humidité à un degré bien plus élevé que les autres terres (15 pour 100 environ); il faut la chauffer au rouge pour l'en débarrasser. Cette propriété de retenir aussi énergiquement l'eau dans ses pores est la cause de l'influence salutaire que l'argile exerce sur les terres cultivées; elle leur permet de mieux résister à la dessiccation à l'air et de conserver l'eau nécessaire à l'entretien de la végétation.

L'hydrate d'alumine peut se combiner avec la plupart des matières colorantes, et donner naissance à des composés insolubles qui portent le nom de *laques*, utilisées dans la peinture et l'impression des papiers de tenture. Si l'on mêle une dissolution d'un sel d'alumine avec une décoction de bois de Brésil, par exemple, et qu'on précipite l'alumine, la matière colorante forme avec cette

base un composé insoluble, et la liqueur se trouve complètement décolorée. Cette propriété s'étend aux sels d'alumine qui sont employés en teinture pour fixer les matières colorantes sur les étoffes, et qui portent le nom de *mordants*. L'acétate d'alumine est un des mordants les plus usités.

L'alumine hydratée est très-facilement soluble dans les acides même très-étendus; toutefois l'acide carbonique ne se combine pas avec elle, c'est un caractère commun aux sesquioxydes de fer, de chrome, qui explique pourquoi on peut précipiter ces oxydes de leurs dissolutions par les carbonates alcalins. L'acide sulfhydrique ne forme pas non plus de sulfure avec l'alumine.

Les alcalis dissolvent facilement l'alumine hydratée; on obtient ainsi des composés définis qui ont pour formule habituelle $3\text{MO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

L'alumine est donc un oxyde indifférent.

Il existe des hydrates d'alumine naturels. On donne le nom de *gibbsite* à l'hydrate qui a pour formule $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$. Le *diaspore*, qui a été trouvé en Sibérie, l'*hydrargilite*, sont aussi des hydrates d'alumine; le diaspore a pour propriété caractéristique de se réduire en poussière lorsqu'on le chauffe fortement au chalumeau.

On peut obtenir de l'hydrate d'alumine cristallisé semblable à la gibbsite, en abandonnant à elle-même, dans un flacon contenant de l'acide carbonique une dissolution d'alumine dans la potasse (M. Bonsdorff).

L'alumine, obtenue ainsi que nous l'avons indiqué, est insoluble dans l'eau; on peut l'avoir à l'état soluble en chauffant longtemps à 100° et sous pression une solution étendue de biacétate d'alumine. L'acide acétique quitte l'alumine et peut être chassé par l'ébullition de la liqueur. Graham a obtenu également de l'alumine soluble en soumettant à la dialyse du chlorure d'aluminium tenant en dissolution un excès d'alumine. L'alumine soluble se prend en gelée par l'action d'une petite quantité d'un sel quelconque.

Caractères des sels d'alumine.

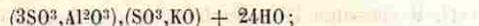
Les sels d'alumine présentent avec les différents réactifs les caractères suivants :

Potasse. — Précipité blanc, gélatineux, d'alumine hydratée, soluble dans un excès de précipitant.

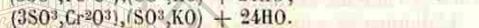
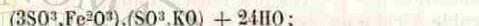
Ammoniaque. — Précipité d'alumine insoluble dans un excès d'ammoniaque.

Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc d'alumine, insoluble dans un excès de précipitant : ce précipité est accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

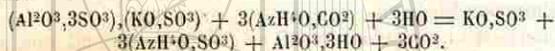
sels. On connaît, en effet, un sulfate double d'alumine et de potasse qui porte le nom d'*alun* et qui a pour formule :



Ce sel cristallise en cubes ou en octaèdres. Le peroxyde de fer et l'oxyde de chrome forment aussi des aluns qui cristallisent exactement comme l'alun d'alumine, et qui ont pour formules :



Alumine hydratée. — On prépare l'alumine hydratée en précipitant un sel d'alumine, le plus ordinairement une dissolution d'alun, par de l'ammoniaque ou mieux par le carbonate d'ammoniaque.



L'acide carbonique se dégage et il se forme un précipité gélatineux qui, jeté sur un filtre, lavé, puis séché, présente la composition $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$.

On obtient depuis peu l'alumine, au moyen de l'aluminate de soude, préparé en calcinant avec du carbonate de soude une argile appelée *bauxite*, formée d'alumine et de sesquioxyde de fer. Il se forme, pendant la calcination, de l'aluminate de soude, soluble dans l'eau, et du sesquioxyde de fer insoluble. L'aluminate, traité par une quantité convenable d'acide chlorhydrique, donne du chlorure de sodium et de l'alumine.



L'alumine hydratée, qui est blanche à l'état humide, devient translucide en se desséchant. Elle retient très-fortement ses trois équivalents d'eau, et ne les abandonne qu'au rouge vif.

Lorsqu'elle a été calcinée, l'alumine ne s'hydrate plus de nouveau, mais elle a la propriété de condenser l'humidité à un degré bien plus élevé que les autres terres (15 pour 100 environ); il faut la chauffer au rouge pour l'en débarrasser. Cette propriété de retenir aussi énergiquement l'eau dans ses pores est la cause de l'influence salutaire que l'argile exerce sur les terres cultivées; elle leur permet de mieux résister à la dessiccation à l'air et de conserver l'eau nécessaire à l'entretien de la végétation.

L'hydrate d'alumine peut se combiner avec la plupart des matières colorantes, et donner naissance à des composés insolubles qui portent le nom de *laques*, utilisées dans la peinture et l'impression des papiers de tenture. Si l'on mêle une dissolution d'un sel d'alumine avec une décoction de bois de Brésil, par exemple, et qu'on précipite l'alumine, la matière colorante forme avec cette

base un composé insoluble, et la liqueur se trouve complètement décolorée. Cette propriété s'étend aux sels d'alumine qui sont employés en teinture pour fixer les matières colorantes sur les étoffes, et qui portent le nom de *mordants*. L'acétate d'alumine est un des mordants les plus usités.

L'alumine hydratée est très-facilement soluble dans les acides même très-étendus; toutefois l'acide carbonique ne se combine pas avec elle, c'est un caractère commun aux sesquioxydes de fer, de chrome, qui explique pourquoi on peut précipiter ces oxydes de leurs dissolutions par les carbonates alcalins. L'acide sulfhydrique ne forme pas non plus de sulfure avec l'alumine.

Les alcalis dissolvent facilement l'alumine hydratée; on obtient ainsi des composés définis qui ont pour formule habituelle $3\text{MO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

L'alumine est donc un oxyde indifférent.

Il existe des hydrates d'alumine naturels. On donne le nom de *gibbsite* à l'hydrate qui a pour formule $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$. Le *diaspore*, qui a été trouvé en Sibérie, l'*hydrargilite*, sont aussi des hydrates d'alumine; le diaspore a pour propriété caractéristique de se réduire en poussière lorsqu'on le chauffe fortement au chalumeau.

On peut obtenir de l'hydrate d'alumine cristallisé semblable à la gibbsite, en abandonnant à elle-même, dans un flacon contenant de l'acide carbonique une dissolution d'alumine dans la potasse (M. Bonsdorff).

L'alumine, obtenue ainsi que nous l'avons indiqué, est insoluble dans l'eau; on peut l'avoir à l'état soluble en chauffant longtemps à 100° et sous pression une solution étendue de biacétate d'alumine. L'acide acétique quitte l'alumine et peut être chassé par l'ébullition de la liqueur. Graham a obtenu également de l'alumine soluble en soumettant à la dialyse du chlorure d'aluminium tenant en dissolution un excès d'alumine. L'alumine soluble se prend en gelée par l'action d'une petite quantité d'un sel quelconque.

Caractères des sels d'alumine.

Les sels d'alumine présentent avec les différents réactifs les caractères suivants :

Potasse. — Précipité blanc, gélatineux, d'alumine hydratée, soluble dans un excès de précipitant.

Ammoniaque. — Précipité d'alumine insoluble dans un excès d'ammoniaque.

Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc d'alumine, insoluble dans un excès de précipitant : ce précipité est accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Sulfate de potasse. — Ce réactif forme dans le sulfate d'alumine un précipité cristallin d'alun. Le précipité se dépose rapidement lorsqu'on agite la liqueur.

Sulfures. — Précipité blanc d'alumine, accompagné d'un dégagement d'acide sulfurique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps.

Les sels d'alumine ont tous une réaction acide; leur saveur est astringente et désagréable; calcinés avec une petite quantité d'azotate de cobalt, ils produisent un composé d'une couleur bleue caractéristique (bleu Thenard). Ils ne sont précipités de leur dissolution par aucun acide, pas même par l'acide hydro-fluosilicique.

Chlorure d'aluminium. Al^2Cl^3 .

Équiv. = 133,86.

Le chlorure d'aluminium se présente sous forme d'une masse cristalline, incolore lorsqu'il est pur, mais habituellement d'une couleur jaunâtre par suite de la présence d'un peu de sesquichlorure de fer. Il est très-soluble dans l'eau : il répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il s'hydrate et se dissout en faisant entendre un bruit pareil à celui que produit un fer rouge que l'on plonge dans l'eau; il se forme alors du chlorure d'aluminium hydraté, qui peut cristalliser avec 12 équivalents d'eau. Le chlorure d'aluminium est aussi très-soluble dans l'alcool.

Le chlorure d'aluminium fond un peu au-dessous de 200° et se volatilise ensuite rapidement. Sa densité de vapeur est 9,35, correspondant à 2 volumes.

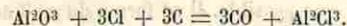
Une dissolution de chlorure d'aluminium se décompose par l'évaporation en alumine et en acide chlorhydrique : aussi ne peut-on pas obtenir le chlorure d'aluminium anhydre en évaporant à sec une dissolution d'alumine dans l'acide chlorhydrique.

Préparation. — On obtient le chlorure d'aluminium hydraté en dissolvant l'alumine dans l'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'aluminium anhydre a été découvert par Ersted, qui l'a préparé en suivant une méthode dont le principe avait été indiqué par Gay-Lussac et Thenard.

On mélange 100 parties d'alumine calcinée avec 40 parties de charbon en poudre, et on fait de ce mélange une pâte homogène au moyen d'un peu d'huile. On calcine ce mélange au rouge afin de décomposer l'huile, puis on le concasse en petits fragments qu'on introduit dans une cornue de grès tubulée (fig. 31) placée dans un fourneau à réverbère. Un courant de chlore sec est amené par un tube de porcelaine qui plonge jusqu'au fond de la cornue; l'a-

lumine est alors décomposée, par suite de l'affinité du chlore pour l'aluminium, et de celle du charbon pour l'oxygène :



Le chlorure d'aluminium vient se condenser dans une cloche ou

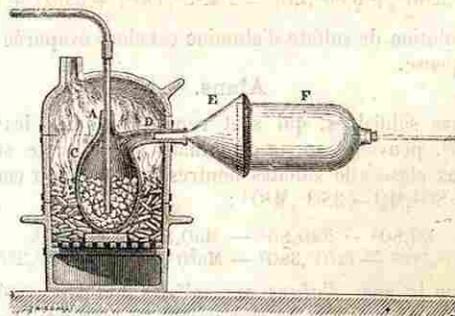


Fig. 31.

allonge qui fait suite au col de la cornue, pendant que l'oxyde de carbone se dégage.

Chlorure double d'aluminium et de sodium. — Ce chlorure double est bien moins altérable à l'air que le chlorure d'aluminium; aussi l'emploie-t-on pour la préparation de l'aluminium. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange d'aluminium, de charbon et de chlorure de sodium. Il distille du chlorure double d'aluminium et de sodium qui se condense dans le récipient à l'état liquide, mais se solidifie par le refroidissement.

Sulfate d'alumine. $Al^2O^3,3SO^3 + 18HO$.

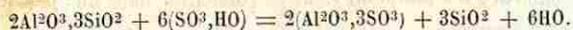
L'acide sulfurique peut se combiner avec l'aluminium en plusieurs proportions, mais le plus important de ces composés est le sulfate neutre, $Al^2O^3,3SO^3$.

Il cristallise en petites lames minces, flexibles et d'un éclat nacré; il est très-soluble dans l'eau et à peine soluble dans l'alcool. Sa saveur est sucrée et astringente, sa réaction est acide. Il contient 18 équivalents d'eau; lorsqu'on le chauffe, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, se boursoufle et se décompose ensuite, en laissant un résidu d'alumine.

Il se rencontre quelquefois dans la nature, principalement en Amérique.

Le sulfate d'alumine sert pour la préparation de l'alun. Jusqu'à ces derniers temps, il n'avait guère été employé seul en teinture, parce qu'il contenait toujours du sulfate de fer dont la présence eût été nuisible pour cette application.

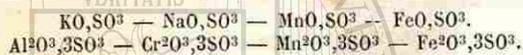
Le sulfate d'alumine est préparé pour les besoins de l'industrie en traitant par l'acide sulfurique des argiles qu'on choisit aussi exemptes de fer que possible. Il se forme du sulfate d'alumine, et la silice reste insoluble :



La dissolution de sulfate d'alumine est alors évaporée à consistance sirupeuse.

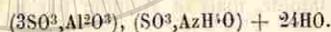
Aluns.

Les bases salifiables, qui sont représentées par les formules $\text{MO} - \text{M}^2\text{O}^3$, peuvent, en se combinant avec l'acide sulfurique, former deux classes de sulfates neutres, qui ont pour composition générale : $\text{SO}^3, \text{MO} - 3\text{SO}^3, \text{M}^2\text{O}^3$:



On donne le nom d'*aluns* aux sulfates doubles formés par les combinaisons d'un sulfate de la première classe avec un sulfate de la seconde; ainsi l'alun d'alumine et de potasse aura pour formule $(3\text{SO}^3, \text{Al}^2\text{O}^3), (\text{SO}^3, \text{KO})$; l'alun de fer et de potasse sera $(3\text{SO}^3, \text{Fe}^2\text{O}^3), (\text{SO}^3, \text{KO})$; l'alun de potasse et de chrome sera représenté par $(3\text{SO}^3, \text{Cr}^2\text{O}^3), (\text{SO}^3, \text{KO})$.

Un alun ne contient pas nécessairement du sulfate de potasse; ce sel peut être remplacé par un sulfate formé par une base à 1 équivalent d'oxygène comme le sulfate de soude SO^3, NaO , et même par le sulfate d'ammoniaque; ainsi l'alun que l'on nomme *alun ammoniacal* a pour formule :



Les aluns cristallisent tous en cubes ou en octaèdres. Tous contiennent le même nombre d'équivalents d'eau, qui s'élève à 24.

Alun de potasse. $(3\text{SO}^3, \text{KO}), (3\text{SO}^3, \text{Al}^2\text{O}^3) + 24\text{HO}$.

L'alun d'alumine et de potasse est incolore, sa saveur est astringente, et sa réaction est acide. Sa densité est représentée par 1,71. Sa solubilité augmente rapidement avec la température.

100 p. d'eau à	0° dissolvent	3,29 parties d'alun.
à 10	—	9,52
à 30	—	22,00
à 60	—	31,00
à 70	—	90,00
à 100	—	357,00

(M. Poggiale.)

L'alun peut cristalliser en octaèdres ou en cubes. Les cristaux sont des octaèdres (fig. 33) quand ils se produisent dans une dis-

solution acide; ce sont des cubes quand ils se forment en présence d'un excès d'alumine hydratée.

L'alun soumis à l'action de la chaleur entre en fusion à la température de 92°; refroidi dans cet état, il conserve sa transparence: on le nomme alors *alun de roche*. A une température plus élevée, il perd peu à peu ses 24 équivalents d'eau, se boursoufle beaucoup et forme une espèce de champignon volumineux et opaque,

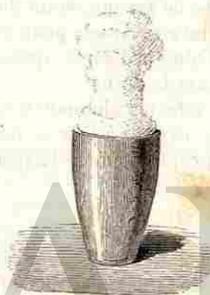


Fig. 32.



Fig. 33.

qui s'élève notablement au-dessus de l'ouverture du creuset (fig. 32). On obtient ainsi l'*alun calciné*, employé en médecine comme caustique. Cet alun se dissout complètement dans l'eau, mais avec une très-grande lenteur, comme beaucoup d'autres sels calcinés.

Enfin, si l'on chauffe l'alun à une température rouge, on le décompose complètement; le résidu de cette décomposition est un mélange d'alumine et de sulfate de potasse.

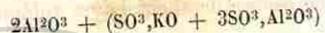
Un mélange d'alun et de charbon donne, par la calcination, un pyrophore dont nous avons parlé en traitant du sulfure de potassium.

La potasse et la soude déterminent dans les dissolutions d'alun un précipité d'alumine gélatineuse, qui se redissout dans un excès d'alcali en formant un aluminat soluble.

L'ammoniaque y produit un précipité insoluble dans un excès de réactif.

Préparation. — On prépare industriellement l'alun par l'un des trois procédés suivants :

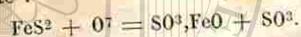
1° On trouve en Italie, à la Tolfa, près de Civita-Vecchia, un minéral insoluble qui porte le nom de *Pierre d'alun* ou *alunite* et qu'on peut regarder comme formé de sulfate de potasse et de sous-sulfate d'alumine, mêlé d'un peu de sesquioxyde de fer, $\text{SO}^3, \text{KO} + 3(\text{SO}^3, \text{Al}^2\text{O}^3) + 9\text{HO}$. Lorsqu'on soumet cette pierre à une légère calcination, on détruit cette combinaison, et on obtient



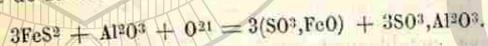
La chaleur doit être ménagée, car une température trop élevée décomposerait complètement l'alun.

Le résidu repris par l'eau donne de l'alun très-pur, qui est connu sous le nom d'*alun de Rome*. Ce produit est coloré en rose pâle par une petite quantité de sesquioxyde de fer qui, étant insoluble, ne nuit pas dans les opérations de teinture. Aussi, pour cette application, a-t-il été longtemps préféré à l'alun ordinaire, qui contient souvent des traces de sulfate de protoxyde de fer.

2° On obtient encore l'alun à l'aide des schistes alumineux contenant du sulfure de fer; le sulfure de fer exposé à l'air se transforme en sulfate de fer et en acide sulfurique, comme l'exprime l'équation suivante :



Cette oxydation, se produisant en présence des schistes qui contiennent de l'alumine, donne naissance à des mélanges de sulfate de fer et de sulfate d'alumine :



On reprend la masse par l'eau et l'on évapore les liqueurs; le sulfate de fer se dépose en cristaux que l'on enlève tandis que le sulfate d'alumine reste dans les eaux mères : on ajoute alors un sel de potasse qui détermine la précipitation de l'alun; cette opération porte le nom de *brevetage* des liqueurs. L'alun est ensuite purifié par cristallisation.

3° On fabrique aussi de grandes quantités de sulfate d'alumine et d'alun en traitant par l'acide sulfurique de l'argile pure préalablement calcinée. Cette calcination a pour but de rendre ces argiles plus facilement attaquables, et en même temps de peroxyder la petite quantité de fer qu'elles contiennent.

Le mélange d'argile et d'acide (employé tel qu'il sort des chambres de plomb) est maintenu pendant plusieurs jours à une température comprise entre 60 et 80° : la silice se dépose et l'alumine se combine à l'acide.

Le sulfate d'alumine ainsi obtenu est précipité par le sulfate de potasse; il se forme de l'alun brut que l'on purifie par la même méthode que l'alun produit avec les schistes alumineux.

Usages. — L'alun est surtout employé en teinture, dans la préparation des peaux de mouton, le collage du papier, la fabrication des laques, etc. Il est utilisé en médecine comme astringent.

L'alun que l'on destine à la teinture doit être essayé avec le cyanoferrure de potassium; si l'alun est pur, sa dissolution ne doit pas donner de précipité bleu quand on la traite par le cyanoferrure de potassium.

On a proposé d'employer l'alun pour clarifier les eaux bourbeuses. Avec 2 décigrammes d'alun par litre, on peut précipiter rapidement toutes les matières terreuses en suspension dans ces eaux. On admet que le bicarbonate de chaux contenu dans l'eau précipite une quantité correspondante de sous-sulfate d'alumine, lequel entraîne avec lui, en se déposant, toutes les matières qui troublent l'eau.

Argiles.

Argile pure. — *Kaolin.* — Les kaolins, à l'état brut, sont des minéraux friables, souvent très-blancs, qui donnent avec l'eau une pâte courte.

Ils sont en général formés de grains de quartz ou de sable, de petits fragments de silicates à diverses bases, et d'une argile blanche qui en forme la partie essentielle (argile kaolinique).

Lorsqu'on enlève aux kaolins, par des lavages, les substances étrangères qu'ils contiennent, on obtient une argile présentant une composition constante, qui peut être représentée par la formule $3\text{SiO}^2, 2\text{Al}^2\text{O}^3 + 4\text{HO}$; c'est donc un silicate d'alumine hydraté.

Cette argile est blanche, douce au toucher, et très-difficilement fusible. Elle est éminemment plastique, c'est-à-dire qu'elle forme avec l'eau une pâte liante, facile à pétrir et à façonner sous toutes les formes. Cette pâte, lorsqu'on la fait sécher, se contracte et se fendille; par la cuisson ce retrait augmente encore. Néanmoins cette argile cuite est très-poreuse, et mise en contact de l'eau, elle l'absorbe avec rapidité; c'est pourquoi elle happe à la langue.

Agitée avec de l'eau distillée, l'argile se maintient en suspension dans le liquide, mais l'addition d'une trace d'un sel calcaire ou magnésien en détermine la précipitation.

Les kaolins proviennent de la décomposition du feldspath, silicate double d'alumine et de potasse, qui s'est transformé lentement en silicate de potasse soluble dans l'eau, et en silicate d'alumine qui constitue le kaolin.

Il existe en France, dans les environs de Saint-Yrieix, près

Limoges, un gîte de kaolin, qui alimente un grand nombre de manufactures de porcelaine.

Les acides azotique et chlorhydrique dissolvent l'alumine de l'argile; mais ils agissent assez lentement: l'acide sulfurique, au contraire, attaque rapidement l'argile.

Quand une argile a été soumise à l'action d'un acide qui lui a enlevé une certaine quantité d'alumine, et qu'on la traite ensuite par une dissolution étendue de potasse, on enlève une quantité de silice proportionnelle à celle de l'alumine qui a été dissoute. L'argile se comporte donc ici comme un véritable silicate d'alumine.

Les dissolutions alcalines très-étendues sont sans action sur les argiles; mais les alcalis calcinés avec les argiles donnent naissance à des silicates et à des aluminates alcalins, solubles dans les acides.

Argiles communes. — Ces argiles sont ordinairement colorées en jaune ou en vert; elles ne renferment plus seulement du silicate d'alumine, mais de la chaux, des alcalis, de l'oxyde de fer ou de manganèse. En général elles sont mélangées de calcaire ou de sable.

Elles sont plus fusibles que l'argile pure, et d'autant plus que la proportion de chaux ou d'oxyde de fer qu'elles contiennent est plus considérable.

Elles portent des noms différents suivant leur composition et les usages auxquels elles sont propres.

Ainsi les plus pures, qui donnent avec l'eau une pâte liante et ne fondent pas aux températures de nos fourneaux, sont employées à la fabrication des briques réfractaires, des creusets, des poteries en général. On les désigne sous le nom d'*argiles plastiques*.

On nomme *argiles smectiques* des argiles moins pures que les précédentes, qui par suite sont fusibles et ne forment avec l'eau qu'une pâte peu liante. Elles ne peuvent être employées que dans la fabrication des poteries ordinaires. Elles sont utilisées également pour le dégraissage des laines et des draps. En saupoudrant en effet d'argile un drap enduit de matières grasses et le faisant passer entre deux cylindres, l'argile absorbe par capillarité toute l'huile qui imbibait le tissu. Ces argiles ont, par suite de cette propriété, reçu le nom de *terre à foulon*.

Les *argiles figulines* ou *terre glaise* sont plus impures encore. La pâte qu'elles forment avec l'eau est peu liante; de plus elles sont très-fusibles à cause des proportions de chaux et d'oxyde de fer qu'elles renferment.

Enfin les *marnes* renferment des quantités assez considérables de carbonate de chaux. On s'en sert en agriculture pour l'amendement des terres.

GLUCINIUM.

Équiv. = 6,96.

Le glucinium a été isolé pour la première fois en 1827 par Wöhler, qui l'obtint en décomposant le chlorure de glucinium par le potassium. L'étude de ce métal a été reprise en 1855 par M. H. Debray.

Le glucinium est un métal blanc, sa densité est de 2,1, son point de fusion est inférieur à celui de l'argent. Il ne décompose pas l'eau à la température de l'ébullition; il ne la décompose même pas au rouge blanc.

L'acide chlorhydrique le dissout facilement. L'acide sulfurique, étendu ou concentré, agit de la même manière que l'acide chlorhydrique. Le glucinium forme avec l'oxygène une seule combinaison.

Oxyde de glucinium (glucine).

La glucine a été découverte par Vauquelin en 1797. C'est une poudre blanche, légère, insoluble, sans odeur ni saveur. Elle est infusible aux plus hautes températures. Sa densité est de 3,0. La glucine est soluble dans la potasse et aussi dans le carbonate d'ammoniaque, ce qui la distingue de l'alumine.

La glucine est retirée en général de l'émeraude de Limoges, qui doit être considérée comme un silicate basique double de glucine et d'alumine, et qui contient en outre de la chaux, du chrome et du fer.

Le chlorure de glucinium ressemble beaucoup au chlorure d'aluminium et s'obtient par un procédé tout semblable. Il est blanc, déliquescent, fusible et volatil. Sa dissolution aqueuse se décompose par l'évaporation, de l'acide chlorhydrique se dégage, et l'on obtient pour résidu de la glucine.

Le sulfate de glucine est blanc, il cristallise en gros octaèdres qui dérivent du prisme droit à base carrée. Il s'effleurit dans un air sec et chaud. L'eau en dissout son propre poids à la température de 14°. L'eau bouillante peut en dissoudre une proportion illimitée.

Le carbonate de glucine est soluble dans le carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, il se dégage d'abord du carbonate d'ammoniaque, puis la liqueur se trouble, et il se dépose du carbonate de glucine.

La glucine, par suite des analogies qu'elle offre avec l'alumine, était représentée par la formule Gl^2O^3 ; d'après les recherches récentes de M. Debray, on doit la représenter par GlO .

Les sels de glucine ont une saveur douce et astringente. Ils sont précipités en blanc par la potasse, la soude et les carbonates alcalins; le précipité est soluble dans un excès de ces réactifs.

Le cyanoferrure de potassium ne les précipite pas. Les sels de glucine ne forment pas d'alun lorsqu'on les traite pas le sulfate de potasse.

La propriété caractéristique des sels de glucine est de former avec l'ammoniaque un précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque; ils peuvent ainsi être distingués des sels d'alumine qui donnent avec le carbonate d'ammoniaque un précipité insoluble dans un excès de réactif.

A la suite des métaux alcalins et terreux, et avant de commencer l'histoire des autres métaux, nous croyons devoir placer quelques notions générales sur des industries fort importantes, telles que la fabrication du verre, des poteries, la préparation des mortiers et des ciments, qui sont fondées sur les propriétés des silicates alcalins et terreux.

VERRES.

On donne le nom de *verres* à des substances transparentes, dures, cassantes, fusibles à une température élevée, mais qui, avant de fondre, se ramollissent, passent par tous les états de viscosité possible, et peuvent alors se travailler comme de la cire. Ces substances sont formées par la combinaison du silicate de potasse ou du silicate de soude avec un ou plusieurs des silicates de chaux, de magnésie, de baryte, d'alumine, de fer, de zinc.

Les silicates multiples seuls peuvent donner un verre convenable : un silicate alcalin employé seul constituerait un verre très-peu fusible si la silice dominait, et donnerait un verre soluble dans l'eau si la proportion de l'alcali était plus considérable. D'autre part, le silicate de chaux est peu fusible et présente une grande tendance à la cristallisation, qui ne permet pas non plus de l'employer seul.

Le silicate de potasse combiné avec le silicate de plomb donne une espèce particulière de verre qu'on appelle *crystal*.

Propriétés générales du verre. — Tous les verres subissent une fusion complète sous l'influence de la chaleur; la nature et la proportion des bases qu'ils contiennent exercent une grande influence sur leur fusibilité; on peut dire d'une manière générale que la potasse, la soude, les oxydes de fer et de plomb augmentent la fusibilité du verre, tandis que l'alumine et la chaux la diminuent. Les verres à base de soude sont plus fusibles que ceux à base de potasse.

L'addition d'une petite quantité d'acide borique augmente beaucoup la fusibilité des verres. MM. Maëz et Clémandot ont profité de cette particularité pour préparer différents *borosilicates*, entre au-

tres le borosilicate de zinc, qui présentent des qualités importantes pour la vitrification.

Le verre est élastique et sonore.

Les verres à plusieurs bases éprouvent, lorsqu'on les chauffe dans certaines circonstances, une altération qui porte le nom de *dévitrification*.

La dévitrification des verres a lieu lorsqu'on les fond et qu'on les laisse refroidir très-lentement, ou bien quand on les chauffe au point de les ramollir, qu'on les maintient longtemps à cet état de demi-fusion, et qu'on les soumet ensuite à un refroidissement graduel.

Le verre dévitrifié est très-dur, fibreux, opaque, moins fusible que le verre transparent, et meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur.

Cette altération du verre a été observée pour la première fois par Réaumur et observée ensuite par MM. Dartigues, Darcet, Dumas : elle est due à une cristallisation de silicates à proportions définies, qui sont infusibles au degré de chaleur qui a suffi pour fondre ou ramollir le verre.

La production de silicates peu fusibles et cristallisables provient de la volatilisation d'une partie de la base alcaline qui se trouve dans le verre, ou d'une simple séparation entre les silicates qui constituent le verre.

Les analyses suivantes démontrent en effet que la partie transparente d'un verre dévitrifié contient moins de silice et plus de soude que la partie dévitrifiée :

PORTION TRANSPARENTE		PORTION CRISTALLISÉE	
Silice.	64,7	Silice.	68,2
Alumine.	3,5	Alumine.	4,9
Chaux.	12,0	Chaux.	12,0
Soude.	19,8	Soude.	14,9
	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>

Le verre dévitrifié possède la dureté du grès et souvent la blancheur de la porcelaine; il fait feu au briquet, et supporte beaucoup plus facilement que le verre les changements de température. Réaumur avait observé que le verre dévitrifié présente jusqu'à un certain point l'aspect et l'infusibilité de la porcelaine; aussi le désigne-t-on quelquefois sous le nom de *porcelaine de Réaumur*. La dévitrification du verre, et principalement des verres très-calcaires, se fait d'une manière facile en les chauffant fortement dans du sable qui empêche les pièces de se déformer et qui absorbe la portion d'alcali qui se volatilise.

Les verres les plus propres à la dévitrification sont ceux qui contiennent le plus d'alumine; viennent ensuite les verres chargés de

Le cyanoferrure de potassium ne les précipite pas. Les sels de glucine ne forment pas d'alun lorsqu'on les traite pas le sulfate de potasse.

La propriété caractéristique des sels de glucine est de former avec l'ammoniaque un précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque; ils peuvent ainsi être distingués des sels d'alumine qui donnent avec le carbonate d'ammoniaque un précipité insoluble dans un excès de réactif.

A la suite des métaux alcalins et terreux, et avant de commencer l'histoire des autres métaux, nous croyons devoir placer quelques notions générales sur des industries fort importantes, telles que la fabrication du verre, des poteries, la préparation des mortiers et des ciments, qui sont fondées sur les propriétés des silicates alcalins et terreux.

VERRES.

On donne le nom de *verres* à des substances transparentes, dures, cassantes, fusibles à une température élevée, mais qui, avant de fondre, se ramollissent, passent par tous les états de viscosité possible, et peuvent alors se travailler comme de la cire. Ces substances sont formées par la combinaison du silicate de potasse ou du silicate de soude avec un ou plusieurs des silicates de chaux, de magnésie, de baryte, d'alumine, de fer, de zinc.

Les silicates multiples seuls peuvent donner un verre convenable : un silicate alcalin employé seul constituerait un verre très-peu fusible si la silice dominait, et donnerait un verre soluble dans l'eau si la proportion de l'alcali était plus considérable. D'autre part, le silicate de chaux est peu fusible et présente une grande tendance à la cristallisation, qui ne permet pas non plus de l'employer seul.

Le silicate de potasse combiné avec le silicate de plomb donne une espèce particulière de verre qu'on appelle *crystal*.

Propriétés générales du verre. — Tous les verres subissent une fusion complète sous l'influence de la chaleur; la nature et la proportion des bases qu'ils contiennent exercent une grande influence sur leur fusibilité; on peut dire d'une manière générale que la potasse, la soude, les oxydes de fer et de plomb augmentent la fusibilité du verre, tandis que l'alumine et la chaux la diminuent. Les verres à base de soude sont plus fusibles que ceux à base de potasse.

L'addition d'une petite quantité d'acide borique augmente beaucoup la fusibilité des verres. MM. Maëz et Clémandot ont profité de cette particularité pour préparer différents *borosilicates*, entre au-

tres le borosilicate de zinc, qui présentent des qualités importantes pour la vitrification.

Le verre est élastique et sonore.

Les verres à plusieurs bases éprouvent, lorsqu'on les chauffe dans certaines circonstances, une altération qui porte le nom de *dévitrification*.

La dévitrification des verres a lieu lorsqu'on les fond et qu'on les laisse refroidir très-lentement, ou bien quand on les chauffe au point de les ramollir, qu'on les maintient longtemps à cet état de demi-fusion, et qu'on les soumet ensuite à un refroidissement graduel.

Le verre dévitrifié est très-dur, fibreux, opaque, moins fusible que le verre transparent, et meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur.

Cette altération du verre a été observée pour la première fois par Réaumur et observée ensuite par MM. Dartigues, Darcet, Dumas : elle est due à une cristallisation de silicates à proportions définies, qui sont infusibles au degré de chaleur qui a suffi pour fondre ou ramollir le verre.

La production de silicates peu fusibles et cristallisables provient de la volatilisation d'une partie de la base alcaline qui se trouve dans le verre, ou d'une simple séparation entre les silicates qui constituent le verre.

Les analyses suivantes démontrent en effet que la partie transparente d'un verre dévitrifié contient moins de silice et plus de soude que la partie dévitrifiée :

PORTION TRANSPARENTE		PORTION CRISTALLISÉE	
Silice.	64,7	Silice.	68,2
Alumine.	3,5	Alumine.	4,9
Chaux.	12,0	Chaux.	12,0
Soude.	19,8	Soude.	14,9
	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>

Le verre dévitrifié possède la dureté du grès et souvent la blancheur de la porcelaine; il fait feu au briquet, et supporte beaucoup plus facilement que le verre les changements de température. Réaumur avait observé que le verre dévitrifié présente jusqu'à un certain point l'aspect et l'infusibilité de la porcelaine; aussi le désigne-t-on quelquefois sous le nom de *porcelaine de Réaumur*. La dévitrification du verre, et principalement des verres très-calcaires, se fait d'une manière facile en les chauffant fortement dans du sable qui empêche les pièces de se déformer et qui absorbe la portion d'alcali qui se volatilise.

Les verres les plus propres à la dévitrification sont ceux qui contiennent le plus d'alumine; viennent ensuite les verres chargés de

chaux. Les verres à base de potasse et d'oxyde de plomb se dévitrifient difficilement.

Les scories des hauts fourneaux peuvent subir aussi la dévitricification.

Le verre, chauffé au point de se ramollir et refroidi brusquement, devient très-cassant; lorsqu'il a été soumis à un refroidissement très-lent, il peut résister, au contraire, sans se casser, à des changements de température assez brusques. Le verre que l'on refroidit subitement éprouve une espèce de *trempe* et se trouve dans un état physique particulier. En faisant tomber des gouttes de verre fondu dans de l'eau froide, on les trempe et l'on obtient de petites masses ovoïdes, terminées en pointe, qui portent le nom de *larmes bataviques* (fig. 34). La masse vitreuse est alors dans un équilibre forcé, qui est maintenu par la solidarité des molécules formant la surface et qui se détruit lorsqu'on produit une solution de continuité dans l'enveloppe ou qu'on en retranche une partie; aussi les larmes bataviques se réduisent-elles immédiatement en poussière avec une légère détonation, quand on en casse la pointe.

Un effet de ce genre se produit avec un objet de verre que l'on appelle *fiOLE philosophique* (fig. 35).

La fiOLE philosophique est une espèce de tube court et épais, fermé par un bout; ce tube a été obtenu en refroidissant subitement une certaine quantité de verre que l'ouvrier verrier prend à l'extrémité de sa canne pour juger de l'état de la matière qui se trouve dans le creuset. Les couches intérieures du tube ont éprouvé un refroidissement lent, et les couches extérieures ont été soumises à un refroidissement rapide; le verre s'y trouve donc dans un état d'équilibre forcé comme dans les *larmes bataviques*: aussi le moindre choc appliqué à l'intérieur du tube, une bille par exemple, qu'on y laisse tomber, suffit pour déterminer la rupture de la fiOLE philosophique.

Des phénomènes du même genre se produisent dans les objets de verre épais qui sont livrés au commerce sans avoir été refroidis lentement.

On doit donc, pour éviter les effets de la trempe, soumettre le verre à un refroidissement très-lent qui porte le nom de *recuit*. Le recuit se pratique soit dans un four dont la température s'abaisse peu à peu, soit dans de longues galeries chauffées sous un seul point et dans lesquelles on fait circuler lentement les objets de verre placés dans des caisses de tôle portées par une chaîne sans fin. On enfourne le verre à recuire par une des extrémités de la galerie, et par l'autre on retire le verre recuit.

Le verre qui n'a pas été recuit se laisse couper très-facilement

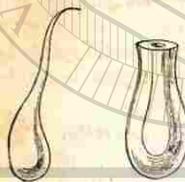


Fig. 34.



Fig. 35.

lorsqu'on lui fait éprouver un changement de température un peu brusque. Les ouvriers se servent de cette propriété pour détacher de leur canne ou pour couper les objets qu'ils façonnent. Lorsque le verre a été recuit, on le coupe avec un diamant à arêtes curvilignes.

Il est à remarquer que les larmes bataviques, comme tous les objets en verre trempé, présentent une dureté excessive, qu'elles peuvent être frappées par un corps dur sans se briser, et qu'elles n'éclatent que si l'on parvient à en rompre une partie quelconque.

Tout récemment, M. de La Bastie a cherché à utiliser cette grande dureté du verre trempé pour obtenir des objets en verre en quelque sorte incassables. La difficulté à vaincre pour la réalisation de cette idée était de trouver la température à laquelle le verre devait être porté, et en outre l'écart qu'il fallait laisser entre la température du bain et celle du verre, pour communiquer à ce dernier le maximum de solidité.

L'inventeur a reconnu que les objets devaient être chauffés à la température de ramollissement du verre, et dans cet état être plongés dans un bain porté à 200 ou 300 degrés. Ce bain est formé d'un mélange de résines, de goudron, d'huiles et de cire.

Le verre ainsi trempé acquiert une résistance qui peut être évaluée à cinquante fois celle du verre ordinaire.

Le verre, en passant de l'état liquide à l'état solide, reste pendant longtemps à l'état *pâteux*.

L'ouvrier verrier profite de cette malléabilité du verre pâteux pour lui donner toute espèce de formes; il le réduit même en fils qui ont la ténuité des fils de soie, et dont on peut fabriquer des étoffes.

La densité du verre varie avec la nature des bases qui entrent dans sa composition. Les verres alcalins calcaires sont les plus légers, et les verres plombifères sont les plus lourds:

Verre de Bohême.....	2,396
Crown.....	2,487
Glaces de Saint-Gobain.....	2,488
Verres à vitres.....	2,642
Verre à bouteilles.....	2,732
Cristal.....	3,255
Flint-glass.....	3,690

Cette grande densité du flint-glass fait qu'on n'obtient pas sans difficulté ce verre dans un état homogène; il se forme toujours dans sa masse des stries pesantes que l'on a beaucoup de peine à répartir uniformément.

On sait depuis une époque très-reculée que le verre est coloré en jaune par le charbon et le soufre, mais on ignorait comment il se comporte en présence des autres métalloïdes. Pelouze, pour

comblent cette lacune, a entrepris un travail dont voici les résultats :

1° Tous les verres du commerce contiennent des sulfates.

2° Le verre fait avec des fondants exempts de sulfates n'est pas coloré par le charbon; il n'est pas coloré non plus par le bore, le silicium et l'hydrogène, etc.

3° Le soufre et les sulfures alcalins ou terreux colorent directement en jaune soit le verre pur, soit les verres du commerce.

4° La couleur que prend le verre sous l'influence des métalloïdes est due à une seule et même cause consistant dans leur faculté réductrice.

Les corps désoxydants agissent, sous l'influence de la chaleur, sur les verres qui contiennent des oxydes de fer, de manganèse, de cuivre et surtout de plomb. Dans ce cas, l'oxyde est réduit et le verre prend une teinte noire, due au métal très-divisé qui reste dans la masse. Ce phénomène se manifeste surtout lorsqu'on chauffe du cristal dans un courant d'hydrogène ou simplement à la lampe d'émailleur : aussi le cristal est-il fabriqué dans des *creusets couverts* (fig. 36) : l'ouverture du creuset par laquelle l'ouvrier prend le cristal est placée en face de l'ouvreau du four, et de cette façon le cristal fondu dans des pots qui ressemblent à une cornue à large col, n'est jamais exposé à l'influence des gaz réducteurs du foyer.



Fig. 36.

Les verres bien fabriqués sont considérés comme insolubles dans l'eau; toutefois l'eau agit sur eux à la longue et tend à les décomposer en silicate alcalin soluble et en silicate terreux insoluble.

Le verre réduit en poudre très-fine est facilement attaqué par l'eau (Pelouze).

Les vitres des anciennes maisons présentent extérieurement une surface dépolie et irisée, dont la formation doit être attribuée à l'action de l'eau sur le verre.

Certains verres, tels que le crown, le verre à glace, sont souvent assez hygrométriques pour se recouvrir d'une couche d'eau lorsqu'on les expose à l'air humide.

Les alcalis en excès, chauffés avec du verre, forment des silicates alcalins basiques facilement attaquables par les acides.

Lorsqu'on conserve de l'eau de baryte ou de l'eau de chaux dans des flacons faits avec des verres contenant de l'oxyde de plomb, le verre est attaqué; il se forme une combinaison soluble d'oxyde de plomb avec la baryte ou la chaux, dont on constate la présence au moyen de l'acide sulfhydrique qui forme dans la liqueur un précipité noir de sulfure de plomb (M. Chevreul).

Les acides peuvent agir à la longue sur tous les verres, ils tendent à s'emparer des bases et à éliminer la silice. On constate cette

action en laissant séjourner pendant plusieurs années de l'acide sulfurique dans une bouteille ordinaire : cet acide forme des sulfates avec les bases du verre et finit quelquefois par percer la bouteille.

Le verre à bouteilles trop chargé d'alumine est attaqué très-facilement par les acides, et souvent même par le bitartrate de potasse contenu dans les vins.

L'acide fluorhydrique attaque tous les verres et produit avec la silice du fluorure de silicium gazeux.

Composition du verre. — Le verre prend des noms différents suivant la nature des bases qui entrent dans sa composition.

Cette différence dans la composition et les propriétés des verres, les divise naturellement en deux groupes : les *verres ordinaires* et le *cristal*.

Verres ordinaires. — On peut distinguer quatre espèces de verres ordinaires.

1° *Verre à vitres.* — Silicate double de soude et de chaux.

On emploie dans cette fabrication les doses suivantes :

Sable.....	100
Sulfate de soude.....	44
Charbon en poudre.....	9
Chaux éteinte.....	6
Rognures de verre.....	20 à 100

2° et 3° *Verre de Bohême.* — *Crown-glass.* — Silicate double de potasse et de chaux.

D'après M. Péligot la composition du verre de Bohême est la suivante :

Quartz pulvérisé.....	100
Chaux éteinte.....	47
Carbonate de potasse.....	32
Oxyde de manganèse.....	1
Arsenic blanc.....	3

Débris de verre, le tiers ou la moitié de la composition.

4° *Verre à bouteilles.* — Silicate de soude, de chaux, d'alumine et de fer.

Voici sa composition :

Sable jaune.....	100
Soude de varechs.....	30 à 40
Charrées.....	160 à 170
Cendres neuves.....	30 à 40
Argile jaune.....	80 à 100
Calcin.....	100

Verres à base de plomb. — On peut distinguer quatre espèces de verres à base de plomb :

1° *Cristal ordinaire.* — Silicate de potasse et de plomb obtenu en fondant ensemble :

Sable fin.....	300
Minium.....	200
Carbonate de potasse.....	100

2° *Flint-glass.* — Silicate de potasse et de plomb, plus riche en oxyde de plomb que le cristal.

3° *Strass.* — Silicate de potasse et de plomb, encore plus riche en oxyde de plomb que le flint-glass.

4° *Émail.* — Silicate, stannate ou antimonié de potasse ou de soude et de plomb.

Fabrication du verre. — Les matières qui entrent dans la fabrication ordinaire du verre sont ordinairement la silice, les carbonates de soude ou de potasse, le sulfate de soude, le carbonate de chaux et le minium. On a proposé aussi l'emploi du sulfate de baryte, des laves volcaniques et du feldspath.

La silice décompose, sous l'influence de la chaleur, les carbonates alcalins et calcaires, et forme avec leurs bases des silicates doubles fusibles.

Le carbonate de soude peut être remplacé dans la fabrication du verre par le sulfate de soude, qui est d'un prix moins élevé. Le sulfate de soude, ne pouvant être décomposé par la silice qu'à une température qui déterminerait promptement l'altération du creuset, on mélange le sulfate de soude avec une certaine quantité de charbon. Nous avons indiqué cette réaction, en parlant du carbonate de soude, voir page 119 de ce volume. On emploie en général 1 partie de charbon pour 17 parties de sulfate de soude.

La forme des fours employés pour la fabrication du verre est

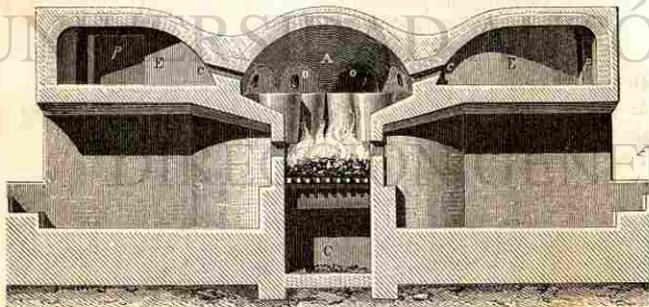


Fig. 37.

assez variable; nous donnons dans la figure 37 le dessin d'un

four qui sert à fabriquer le verre à vitres. D représente la grille sur laquelle est placé le combustible. La matière est introduite dans les creusets ou pots de terre réfractaire A, A : E, E représentent des fours latéraux, appelés *arches*, dans lesquels la matière est exposée à une calcination préalable appelée *frille* : les creusets sont également chauffés dans ces arches avant d'être introduits dans le four principal.

Avant de pouvoir employer le verre, il faut le maintenir en fusion pendant cinq ou six heures; les substances étrangères infusibles que pouvaient contenir les matières employées viennent se réunir à la surface et on les enlève avec soin.

Si la masse est un peu colorée par de l'oxyde de fer, on la décolore par l'addition d'un peu de bioxyde de manganèse (savon des verriers).

Les différents objets de verre sont façonnés par voie de soufflage ou par moulage, le plus souvent par les deux procédés à la fois. L'ouvrier prend dans le creuset une masse de verre fondu à l'aide d'une canne (tube de fer semblable à un canon de fusil). Il souffle dans cette canne de manière à dilater la masse de verre qui reste à l'état pâteux; en imprimant à la canne différents mouvements et en s'aidant de quelques outils fort simples, il donne au verre toutes les formes possibles.

Pour obtenir le verre en feuilles, ou verre à vitres, on souffle d'abord un manchon cylindrique, qui est ensuite fendu suivant une génératrice et étendu sur la sole d'un four.

Les glaces sont fabriquées par un procédé tout différent. On coule le verre fondu sur une table de bronze en même temps qu'on l'étale avec un rouleau. Les glaces sont ensuite soumises au polissage.

Verres colorés. — Les substances que l'on emploie pour colorer le verre ou le cristal sont en général des oxydes métalliques très-purs que l'on prépare spécialement pour cet usage.

Les verres colorés, étant destinés le plus souvent à être *doublés*, c'est-à-dire à être associés à du verre ordinaire, doivent présenter la même dilatation que celui-ci sous l'influence de la chaleur; on ne peut atteindre ce résultat que par tâtonnements. Les oxydes que l'on emploie pour colorer les verres doivent toujours être essayés avec un verre ordinaire et avec un verre plombeux.

Les principales couleurs sont produites par les corps suivants :

Bleu saphir. — Oxyde de cobalt.

Bleu céleste. — Deutoxyde de cuivre.

Rouge-pourpre. — Protoxyde de cuivre.

Vert. — Oxyde de chrome.

Jaune-serin. — Urane.

Violet. — Peroxyde de manganèse.

Rouge ou rose. — Or.

Jaune. — Chlorure d'argent. Charbon en poudre.

Analyse des verres.

Nous supposons que le verre à analyser contient de la silice, de l'alumine, de la chaux, de l'oxyde de fer, de la potasse et de la soude.

On pèse 5 grammes de verre réduit préalablement en poudre fine, on les fond au creuset de platine avec 25 grammes de carbonate de soude; le produit de cette calcination est traité par l'acide chlorhydrique qui dissout tous les oxydes et même la silice.

La liqueur est évaporée à siccité, et le résidu est chauffé à 200 ou 300°; la silice, qui était d'abord soluble dans l'acide chlorhydrique, devient insoluble; on reprend la matière par de l'eau acidulée, qui dissout les oxydes et laisse pure la silice, qui est lavée avec soin, puis desséchée et pesée.

La liqueur d'où l'on a séparé la silice est traitée par un excès d'ammoniaque; il se forme un précipité d'alumine et d'oxyde de fer; la chaux reste en dissolution à l'état de chlorure de calcium; au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, on la précipite à l'état d'oxalate de chaux insoluble: ce sel calciné avec de l'acide sulfurique se transforme en sulfate de chaux, dont le poids fait connaître la quantité de chaux que contenait le verre.

Pour déterminer la proportion d'oxyde de fer et d'alumine, on fait bouillir le précipité formé par l'ammoniaque, avec un excès de potasse, qui dissout l'alumine et laisse le peroxyde de fer dont on détermine le poids. L'aluminate de potasse, qui reste en dissolution dans la potasse, est décomposé par l'acide chlorhydrique; la liqueur est traitée par le carbonate d'ammoniaque qui précipite l'alumine pure.

On a dosé ainsi la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux contenus dans le verre. Il reste à trouver la proportion de potasse et de soude.

On réduit en poudre 5 grammes de verre, et on les traite dans une capsule de platine par l'acide fluorhydrique, qui forme avec la silice du fluorure de silicium gazeux. La masse est évaporée à siccité avec de l'acide sulfurique. On reprend le résidu par l'acide sulfurique étendu qui dissout la potasse, la soude, l'alumine, l'oxyde de fer et des traces de chaux. On précipite les trois dernières bases par le carbonate d'ammoniaque, et la liqueur évaporée à sec et calcinée légèrement, donne le poids des deux sulfates de potasse et de soude. Ces deux sels sont repris par l'eau et transformés en chlorures au moyen du chlorure de baryum; leur dissolution concentrée est traitée par le chlorure de platine en

présence de l'alcool; la potasse se précipite seule à l'état de chlorure double de platine et de potassium: ce composé correspond à une quantité de potasse qu'il est facile de calculer. Connaissant le poids de la potasse, on a par différence celui de la soude.

Lorsque le verre contient de l'oxyde de plomb, on le traite, comme précédemment, par le carbonate de soude; le résidu est repris par l'acide azotique; la liqueur est évaporée à sec, afin de rendre la silice insoluble; on reprend par l'eau, et l'on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le plomb à l'état de sulfure que l'on transforme en sulfate de plomb par l'acide azotique. Le poids de ce sel fait connaître la proportion d'oxyde de plomb.

La même méthode d'analyse s'emploie pour les diverses poteries, car elles sont formées des mêmes éléments que les verres, mais en proportions différentes.

GÉNÉRALITÉS SUR LES POTERIES.

On donne le nom de *poteries* aux différents objets fabriqués avec des argiles et soumis ensuite à l'action du feu.

L'argile, que nous avons considérée précédemment comme un silicate d'alumine, forme la base de toutes les pâtes céramiques. Toutefois, les poteries ne se fabriquent pas avec l'argile seule, qui, lorsqu'on la calcine, se fendille irrégulièrement et éprouve un retrait considérable.

Pour obtenir les pâtes céramiques, on ajoute à l'argile une matière que l'on nomme *dégraissante*, et qui, diminuant sa plasticité, diminue en même temps son retrait.

Toute pâte céramique se compose donc d'une substance argileuse plastique et d'une substance dégraissante.

Les principales matières plastiques sont: le kaolin, les argiles plastiques, figulines, marneuses, les talcs argileux.

Les matières non plastiques ou dégraissantes sont: le quartz, le sable, le silice, le feldspath, la pegmatite, la craie, les os calcinés, le sulfate de baryte.

La nature et les proportions des bases qui entrent dans la composition d'une pâte céramique ont une grande influence sur les qualités d'une poterie.

La silice unie à l'alumine pure formerait le type d'une pâte complètement infusible, qui conviendrait à la fabrication des briques réfractaires.

La chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, ajoutés à la silice et à l'alumine, produisent une pâte qui, par la chaleur, peut éprouver une sorte de *frille*, une demi-fusion.

La potasse et la soude donnent à la pâte de la fusibilité et la

Violet. — Peroxyde de manganèse.

Rouge ou rose. — Or.

Jaune. — Chlorure d'argent. Charbon en poudre.

Analyse des verres.

Nous supposons que le verre à analyser contient de la silice, de l'alumine, de la chaux, de l'oxyde de fer, de la potasse et de la soude.

On pèse 5 grammes de verre réduit préalablement en poudre fine, on les fond au creuset de platine avec 25 grammes de carbonate de soude; le produit de cette calcination est traité par l'acide chlorhydrique qui dissout tous les oxydes et même la silice.

La liqueur est évaporée à siccité, et le résidu est chauffé à 200 ou 300°; la silice, qui était d'abord soluble dans l'acide chlorhydrique, devient insoluble; on reprend la matière par de l'eau acidulée, qui dissout les oxydes et laisse pure la silice, qui est lavée avec soin, puis desséchée et pesée.

La liqueur d'où l'on a séparé la silice est traitée par un excès d'ammoniaque; il se forme un précipité d'alumine et d'oxyde de fer; la chaux reste en dissolution à l'état de chlorure de calcium; au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, on la précipite à l'état d'oxalate de chaux insoluble: ce sel calciné avec de l'acide sulfurique se transforme en sulfate de chaux, dont le poids fait connaître la quantité de chaux que contenait le verre.

Pour déterminer la proportion d'oxyde de fer et d'alumine, on fait bouillir le précipité formé par l'ammoniaque, avec un excès de potasse, qui dissout l'alumine et laisse le peroxyde de fer dont on détermine le poids. L'aluminate de potasse, qui reste en dissolution dans la potasse, est décomposé par l'acide chlorhydrique; la liqueur est traitée par le carbonate d'ammoniaque qui précipite l'alumine pure.

On a dosé ainsi la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux contenus dans le verre. Il reste à trouver la proportion de potasse et de soude.

On réduit en poudre 5 grammes de verre, et on les traite dans une capsule de platine par l'acide fluorhydrique, qui forme avec la silice du fluorure de silicium gazeux. La masse est évaporée à siccité avec de l'acide sulfurique. On reprend le résidu par l'acide sulfurique étendu qui dissout la potasse, la soude, l'alumine, l'oxyde de fer et des traces de chaux. On précipite les trois dernières bases par le carbonate d'ammoniaque, et la liqueur évaporée à sec et calcinée légèrement, donne le poids des deux sulfates de potasse et de soude. Ces deux sels sont repris par l'eau et transformés en chlorures au moyen du chlorure de baryum; leur dissolution concentrée est traitée par le chlorure de platine en

présence de l'alcool; la potasse se précipite seule à l'état de chlorure double de platine et de potassium: ce composé correspond à une quantité de potasse qu'il est facile de calculer. Connaissant le poids de la potasse, on a par différence celui de la soude.

Lorsque le verre contient de l'oxyde de plomb, on le traite, comme précédemment, par le carbonate de soude; le résidu est repris par l'acide azotique; la liqueur est évaporée à sec, afin de rendre la silice insoluble; on reprend par l'eau, et l'on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le plomb à l'état de sulfure que l'on transforme en sulfate de plomb par l'acide azotique. Le poids de ce sel fait connaître la proportion d'oxyde de plomb.

La même méthode d'analyse s'emploie pour les diverses poteries, car elles sont formées des mêmes éléments que les verres, mais en proportions différentes.

GÉNÉRALITÉS SUR LES POTERIES.

On donne le nom de *poteries* aux différents objets fabriqués avec des argiles et soumis ensuite à l'action du feu.

L'argile, que nous avons considérée précédemment comme un silicate d'alumine, forme la base de toutes les pâtes céramiques. Toutefois, les poteries ne se fabriquent pas avec l'argile seule, qui, lorsqu'on la calcine, se fendille irrégulièrement et éprouve un retrait considérable.

Pour obtenir les pâtes céramiques, on ajoute à l'argile une matière que l'on nomme *dégraissante*, et qui, diminuant sa plasticité, diminue en même temps son retrait.

Toute pâte céramique se compose donc d'une substance argileuse plastique et d'une substance dégraissante.

Les principales matières plastiques sont: le kaolin, les argiles plastiques, figulines, marneuses, les talcs argileux.

Les matières non plastiques ou dégraissantes sont: le quartz, le sable, le silice, le feldspath, la pegmatite, la craie, les os calcinés, le sulfate de baryte.

La nature et les proportions des bases qui entrent dans la composition d'une pâte céramique ont une grande influence sur les qualités d'une poterie.

La silice unie à l'alumine pure formerait le type d'une pâte complètement infusible, qui conviendrait à la fabrication des briques réfractaires.

La chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, ajoutés à la silice et à l'alumine, produisent une pâte qui, par la chaleur, peut éprouver une sorte de *frille*, une demi-fusion.

La potasse et la soude donnent à la pâte de la fusibilité et la

rendent propre à la fabrication de la porcelaine en rapprochant sa composition de celle des verres.

Les poteries peuvent donc se diviser en deux grandes classes : La première comprend celles dont la pâte, éprouvant à la cuisson un commencement de ramollissement, devient compacte et imperméable aux liquides; telles sont les diverses espèces de porcelaines et les grès cérames. A la seconde appartiennent toutes les poteries dont la pâte reste poreuse après la cuisson; ce sont les faïences et les poteries communes, qu'on désigne généralement sous le nom de *terres cuites*.

On peut faire disparaître la porosité que présentent les argiles, en recouvrant celles-ci d'un enduit vitrifiable, véritable vernis qui les rend entièrement imperméables, et en même temps leur donne une surface plus polie.

Préparation des pâtes. — La fabrication des différentes poteries fines se compose d'une série d'opérations que nous décrivons sommairement.

Lavage. — Les argiles sont ordinairement mélangées avec des cailloux et des substances siliceuses qui nuiraient à la fabrication. On les enlève en mettant l'argile en suspension dans l'eau.

Les cailloux, ayant une densité supérieure à celle de l'argile, tombent immédiatement au fond de l'eau, qui, décantée rapidement, laisse déposer par le repos de l'argile pure.

Broyage. — Les substances qui entrent dans la composition des pâtes céramiques, telles que le quartz, le silex, le feldspath, sont souvent très-dures.

Pour les réduire en poudre, on les broie à la meule, après les avoir rendues plus friables en les faisant rougir et les refroidissant subitement par une immersion dans l'eau froide.

Mélange intime des matières. — Lorsque les éléments des pâtes céramiques sont amenés à l'état de ténuité voulue, on en opère le mélange par l'intermédiaire de l'eau. Les matières doivent être prises à l'état de bouillie claire; une trop grande quantité d'eau déterminerait la séparation des matières solides suivant l'ordre des densités.

Le mélange une fois formé n'est pas maniable et ne peut être abandonné à lui-même, car les substances qui le composent, étant d'inégale densité, pourraient se séparer.

L'opération qui enlève à la pâte son excès d'humidité porte le nom de *ressuage* ou *raffermissement des pâtes*: on l'exécute en exposant la pâte à l'air, ou en la plaçant dans des caisses de plâtre poreuses ou dans des cuves de terre cuite légèrement chauffées.

La pâte amenée par le *ressuage* à une fermeté suffisante pour être travaillée a besoin d'être pétrie, battue, maniée, pour acquérir l'homogénéité convenable. L'opération du *pétrissage*, essentielle pour la plupart des pâtes, est exécutée par un ouvrier qui marche pieds nus sur une aire de bois ou de pierre, et qui pétrit la pâte en piétinant du centre à la circonférence: elle prend alors le nom de *marchage*.

Dans la fabrication des poteries communes, telle que celle des briques, des tuiles, de la faïence commune, etc., on emploie la pâte dès qu'elle a subi les préparations précédentes; mais, pour la fabrication des poteries fines, on soumet la pâte à une façon préparatoire qui porte le nom de *ébauchage*, et ensuite au *battage* et au *coupage*.

Une dernière opération contribue à donner à la pâte céramique une homogénéité parfaite; elle consiste à abandonner pendant plusieurs mois la pâte dans des caves humides: on l'appelle *pourriture des pâtes*.

Ce séjour dans un lieu humide fait éprouver aux matières organiques contenues dans la pâte une sorte de putréfaction, les noircit et détermine probablement dans la masse un dégagement de gaz qui rend le mélange plus homogène. Nous devons dire cependant que l'utilité de la *pourriture* des pâtes n'est pas parfaitement établie; il arrive souvent dans les fabriques de porcelaine, par suite de nécessités de fabrication, qu'on est obligé d'employer les pâtes peu de temps après leur préparation; on a reconnu que les objets fabriqués avec cette pâte nouvelle ne sont pas plus défectueux que ceux qu'on a façonnés avec la pâte ancienne.

Lorsque la pâte céramique est préparée, on procède à la *façon*.

Nous ne décrivons pas ici les procédés qui sont employés pour façonner les pièces. Nous dirons seulement que la façon se donne soit en plaçant la pâte humide sur un tour à potier qui est mis en mouvement à l'aide du pied, et en façonnant la pièce avec les mains; c'est ce que l'on nomme *l'ébauchage*; soit en appliquant la pâte dans des moules poreux qui sont ordinairement de plâtre; cette opération porte le nom de *moulage*. On façonne aussi les pièces à l'aide du *coulage*, qui consiste à couler dans un moule poreux une pâte en consistance de bouillie très-claire; le moule absorbant l'eau rapidement, il se forme sur ses parois un dépôt dont on augmente l'épaisseur en faisant écouler l'excès de pâte liquide et remplissant de nouveau le moule.

Les pièces ébauchées sont souvent *tournassées*, c'est-à-dire terminées sur le tour à l'aide d'outils tranchants, quand la pâte s'est suffisamment raffermie par un commencement de dessiccation.

Vernis ou couvert. — Lorsque les pièces sont façonnées et

séchées avec soin, tantôt on les passe immédiatement au four pour leur donner une demi-cuisson ou une cuisson complète; tantôt, avant toute cuisson ou après la demi-cuisson, on les recouvre d'un enduit vitreux, qui se nomme *émail*, *verniss*, *couverte*, et qui est destiné à rendre les poteries imperméables aux liquides, à leur donner une surface lisse, souvent aussi à masquer leur couleur rougeâtre, et à leur donner des teintes agréables à l'œil.

Un bon vernis doit s'étendre uniformément à la surface de la poterie, sans pénétrer trop avant; sinon il s'effacerait et deviendrait ce qu'on appelle un vernis *terne*, *desséché*, *ressuyé*.

Le degré de fusibilité d'un vernis doit être approprié à la nature de la pâte; trop d'infusibilité l'empêche de s'étendre.

Une des conditions les plus importantes et aussi la plus difficile à remplir dans l'application d'un vernis est de mettre sa dilatation en rapport avec celle de la pâte, sans quoi le vernis se fendille et forme ce que l'on appelle des *tressaillures*. Ces tressaillures nuisent beaucoup aux bonnes qualités de la poterie, surtout lorsque la pâte est poreuse: elles permettent les infiltrations de liquide et de substances grasses. Cependant, lorsque les tressaillures sont disposées symétriquement comme dans certaines porcelaines de Chine, elles donnent du prix aux pièces qui portent alors le nom de *porcelaines truitées*.

Les principales matières qu'on fait entrer dans la composition des vernis sont le feldspath, le sel marin, les alcalis, l'acide borique, le phosphate de chaux, le sulfate de baryte, les silicates de plomb, l'acide stannique, les sulfates métalliques, les oxydes de plomb, de manganèse, de fer, de cuivre.

Les vernis transparents sont produits par des corps alcalins et vitreux, par la pégmate, le feldspath, l'oxyde de plomb. Les vernis opaques s'obtiennent au moyen de l'acide stannique, ou du phosphate de chaux. Les vernis colorés se font avec les oxydes et les sulfures métalliques.

On applique les vernis de différentes manières: lorsque les pâtes sont encore poreuses, on les vernit en les plongeant dans de l'eau qui tient en suspension la couverte réduite en poudre fine. Si la pâte a été cuite, on pose les vernis par *arrosement* ou *aspersion*.

Quelquefois on applique le vernis par la volatilisation, en dégageant dans le four une vapeur saline ou métallique, comme le sel marin, qui, s'étendant sur les pièces portées à l'incandescence, est décomposé par l'action de la silice et de la vapeur d'eau, et forme du silicate de soude qui vitrifie leur surface.

Souvent le vernis se cuit à la même température que la pâte, comme dans les poteries communes; mais souvent aussi le vernis doit être cuit à une température beaucoup plus basse que la pâte; ce qui nécessite deux cuissons successives. On commence par faire

cuire complètement la pâte, et on la transforme en ce qu'on appelle un *biscuit*; on cuit en second lieu le vernis que l'on applique sur le biscuit par arrosement ou aspersion.

Cuisson des poteries. — La cuisson des poteries a pour effet de leur donner assez de solidité pour qu'on puisse les manier sans les briser; de plus elle les rend souvent imperméables aux liquides.

La forme des fours à cuire les poteries est variable; cependant, pour les poteries fines, telles que la porcelaine, la faïence, on a généralement adopté les *fours à alandiers*, ainsi appelés du nom des foyers, ordinairement au nombre de quatre, qui sont placés à leur base.

La figure 38 représente un four à porcelaine: le premier degré

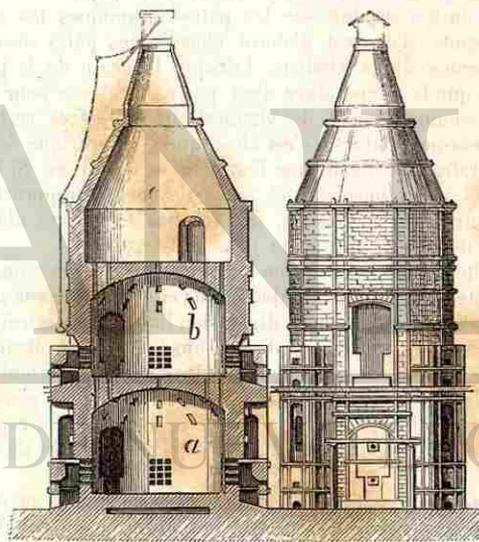


Fig. 38.

de cuisson, le *dégourdi*, se donne dans le premier étage *c*; la cuisson définitive, le *grand feu*, se donne dans les deux étages inférieurs *b*, *a*.

On donne le nom d'*encastage* à l'opération qui a pour but de mettre les pièces en état de subir, sans être déformées, l'action du feu de cuisson. Pour encaster, on place les pièces dans des supports ou étuis, nommés *cazettes* ou *gazettes*, qui sont fabriqués avec une terre réfractaire, moins fusible que la pâte céramique.

La manière d'encaster les poteries varie suivant leur espèce. Lorsque les poteries sont recouvertes d'un vernis qui doit se vitrifier par le feu, on les fait porter par les points les plus petits et les moins nombreux possible. Le fond des cazettes est toujours couvert de sable, pour que les pièces ne puissent pas y adhérer.

Les combustibles employés pour la cuisson des poteries sont les bois, la houille et la tourbe. Les combustibles destinés aux fours à poterie doivent brûler avec flamme. Le bois est le plus généralement adopté pour les poteries fines.

Pour juger de la température d'un four à poterie, on introduit dans son intérieur de petites pièces nommées *montres*, qui sont de même nature que les poteries que l'on veut cuire. On retire de temps en temps les montres qui indiquent, par les modifications qu'elles ont éprouvées, l'état de cuisson de la pâte.

L'action du feu produit sur les pâtes céramiques les changements suivants : l'eau est d'abord chassée des pâtes céramiques sous l'influence de la chaleur. Lorsque le grain de la pâte est grossier et que la température n'est pas assez élevée pour déterminer un commencement de vitrification, les pièces restent poreuses et très-perméables : c'est ainsi que l'on fabrique les vases servant à rafraîchir l'eau, que l'on nomme *alcarazas*. Si la composition des pâtes permet aux molécules de se rapprocher les unes des autres par la cuisson, les poteries éprouvent alors une diminution de volume qui porte le nom de *retraite*.

La retraite est différente selon la température de cuisson, la nature des pâtes et le mode de fabrication ; elle varie depuis un douzième jusqu'à un cinquième en dimension linéaire. La retraite n'est pas la même dans toutes les dimensions ; elle est ordinairement plus grande dans le sens vertical que dans le sens horizontal.

Le calcul de la retraite qu'une pièce doit éprouver pendant la cuisson pour qu'elle ne perde rien de l'élégance et de la régularité de sa forme, est un des points les plus délicats de l'art du potier.

Décoration des poteries. — Les matières que l'on emploie pour décorer les poteries peuvent être divisées en quatre classes :

- 1° Les couleurs vitrifiables proprement dites ;
- 2° Les engobes, qui sont des matières terreuses fixées par un fondant vitreux ;
- 3° Les métaux à l'état métallique ;
- 4° Les lustres métalliques.

Les substances vitrifiables qui servent à décorer les poteries doivent remplir plusieurs conditions indispensables. Elles doivent :

- 1° Être fusibles et inaltérables à une température rouge, ce qui exclut toute matière se volatilissant et se décomposant par la chaleur et par conséquent tous les corps organiques ;

- 2° Adhérer fortement aux corps sur lesquels on les applique ;
- 3° Conserver un aspect vitreux après la cuisson ;
- 4° Être inattaquables par l'air, l'humidité et les gaz qui peuvent exister dans l'atmosphère.
- 5° Être en rapport de dilatabilité avec les différentes poteries ;
- 6° Être plus fusibles que les poteries elles-mêmes et assez dures pour résister au frottement.

Les fondants sont des matières vitrifiables incolores qu'on ajoute aux oxydes métalliques et aux métaux pour les faire adhérer aux poteries.

Les matières qui entrent dans la composition des fondants sont : le sable, le feldspath, le borax ou bien l'acide borique, le nitre, le carbonate de potasse, le carbonate de soude, le minium, la litharge, l'oxyde ou le sous-azotate de bismuth.

Dans la décoration des poteries, on distingue d'une part la coloration de la pâte, et de l'autre l'application de couleurs vitrifiables à la surface sur le vernis.

Lorsqu'on se propose de colorer la pâte, la couleur doit résister à la température de cuisson de la poterie, sans éprouver d'altération : aussi la pâte des poteries qui se cuisent à une température très-élevée, comme la porcelaine dure, n'admet-elle qu'un nombre de couleurs très-limité.

Lorsqu'au contraire on donne de la fusibilité à la pâte par l'addition de substances vitrifiables, comme pour la porcelaine tendre et le grès cérame, la pâte peut recevoir des colorations assez variées.

Les couleurs pouvant résister sans altération à la température nécessaire pour cuire les vernis, les émaux ou couvertes de poteries se nomment *couleurs de grand feu*. Celles qui ne peuvent supporter une température aussi élevée sans s'altérer sont appelées *couleurs de moufle* ou de *réverbère*.

Les couleurs de grand feu ne sont pas nombreuses. Pour les porcelaines dures, on ne connaît que le bleu de cobalt, le vert de chrome, les bruns de fer, de manganèse et de chromate de fer, les jaunes obtenus avec l'oxyde de titane, les noirs d'urane.

Pour la porcelaine tendre, on emploie les violets, rouges et bruns de manganèse, de cuivre et de fer ; pour les faïences fines et communes, les jaunes d'antimoine, les bruns de manganèse, les bleus de cuivre et les verts de chrome.

Le nombre des couleurs de moufle est au contraire considérable ; on emploie à la manufacture de Sèvres plus de soixante-quinze compositions différentes. Ces couleurs sont finement broyées avec de l'essence de lavande ou de térébenthine épaissie à l'air et appliquée ensuite sur la poterie que l'on cuit au fourneau à moufle.

La peinture sur porcelaine se fait en général à deux feux : on

cuit d'abord l'ébauche; on la retouche et on la cuit de nouveau.

Nous croyons inutile de donner ici la composition de toutes les couleurs de moule; nous dirons seulement quels sont les corps qui forment la base des principales couleurs.

Bleu. — Oxyde de cobalt.

Rouge. — Protoxyde de cuivre, pourpre de Cassius, peroxyde de fer.

Vert. — Oxyde de chrome, bioxyde de cuivre, mélange d'oxyde de cobalt, d'acide antimoniéux et d'oxyde de plomb.

Jaune. — Oxyde d'uranium, chromate de plomb; certaines combinaisons d'argent, sous-sulfate de fer, mélange d'antimoniate d'antimoine et d'oxyde de plomb; oxyde de titane.

Violet. — Oxyde de manganèse, pourpre de Cassius.

Noir. — Mélange d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse et d'oxyde de cobalt.

Blanc. — Émail ordinaire.

On dore la porcelaine en appliquant au pinceau un mélange d'or très-divisé et de sous-azotate de bismuth qui sert de fondant. L'or est obtenu en précipitant le perchlorure d'or par le sulfate de protoxyde de fer ou l'azotate de protoxyde de mercure. Les métaux passés au feu perdent une partie de leur éclat; l'or devient mat. On lui rend son poli en le frottant avec un corps dur. Cette opération porte le nom de *brunissage*. On ébauche avec un brunissoir d'agate, et l'on finit avec un brunissoir d'hématite.

MORTIERS A CHAUX NON HYDRAULIQUE OU MORTIERS ORDINAIRES.

On donne le nom de *mortiers* aux matières destinées à lier entre eux les matériaux employés dans les constructions.

Les mortiers ordinaires sont des mélanges de chaux et de sable quartzeux grossier: exposés à l'air pendant un certain temps, ils acquièrent une grande dureté.

La dureté que prennent ces mortiers ne peut être attribuée à la combinaison de la silice avec la chaux, comme on l'a cru à une certaine époque. En effet, si l'on traite par un acide un mortier qui s'est solidifié, on n'obtient jamais de silice gélatineuse, ce qui aurait lieu si la silice était entrée en combinaison avec la chaux. Ces mortiers se solidifient parce que l'eau en excès s'évapore ou est absorbée par la pierre, et parce que l'acide carbonique de l'air forme du carbonate de chaux et une combinaison d'hydrate et de carbonate de chaux.

Pour qu'un mortier agrège suffisamment les matériaux, il faut que la combinaison de la chaux et de l'acide carbonique se fasse lentement. Un mortier ne doit donc pas se dessécher trop vite;

aussi a-t-on remarqué que les mortiers employés dans l'arrière-saison sont de meilleure qualité que ceux qui sont appliqués en été.

La nature du sable qu'on emploie, et surtout la grosseur et la rugosité du grain, la quantité d'eau qu'on incorpore dans la masse, exercent une grande influence sur la solidification des mortiers ordinaires.

La masse entière du mortier que l'on emploie dans les constructions n'éprouve jamais une solidification complète. On s'est assuré que les parties du mortier qui sont placées dans l'intérieur des murs sont souvent dans l'état d'humidité où elles se trouvaient lors de leur application, les couches extérieures solides préservant les couches intérieures de la dessiccation.

Chaux et mortiers hydrauliques. — On sait qu'en soumettant à la calcination un calcaire pur, on obtient de la chaux qui, mise en contact avec l'eau, s'hydrate et foisonne considérablement. Cette chaux est appelée *chaux grasse* ou *chaux aérienne*. Les mortiers ordinaires, qui sont faits avec cette chaux se solidifient quand ils sont exposés à l'air, mais ils se désagrègent complètement lorsqu'on les met en contact avec l'eau.

Lorsque les calcaires sont mélangés à une forte proportion de magnésie, d'oxyde de fer ou de sable quartzeux, et qu'ils ne renferment que peu d'argile, ils donnent une chaux, qui produit peu de chaleur quand on la met dans l'eau, et dont le foisonnement est presque nul; on donne à cette chaux le nom de *chaux maigre non hydraulique*: elle se durcit à l'air au bout d'un certain temps.

Mais si les calcaires contiennent une certaine quantité d'argile, 20 à 25 pour 100 de leur poids, ils produisent, par la calcination, une chaux d'une tout autre nature, que l'on nomme *chaux hydraulique*. Dans cette calcination avec l'argile, la chaux acquiert une propriété nouvelle, dont l'art des constructions tire un grand parti; mise en contact avec l'eau, elle forme d'abord une pâte courte, et prend bientôt une dureté qui la rend comparable aux calcaires les plus résistants.

Les bonnes qualités d'une chaux hydraulique dépendent de la proportion d'argile que contient le calcaire qui la produit.

Les pierres à chaux *moyennement hydraulique* renferment 18 centièmes d'argile, et donnent une chaux qui se durcit après quinze ou vingt jours d'immersion.

Les calcaires à chaux *hydraulique* contiennent 26 centièmes d'argile; la chaux qu'ils produisent se prend en huit jours.

Les pierres à chaux *éminemment hydraulique* contiennent 30 centièmes d'argile; la chaux qu'elles forment se prend du troisième au quatrième jour.

Lorsque la proportion d'argile s'élève dans les calcaires jusqu'à 30 ou 40 pour 100, la chaux prend le nom de *ciment romain*. Un bon ciment romain acquiert souvent, après une immersion d'un quart d'heure, la dureté de la pierre. (Vicat.)

Théorie du durcissement de la chaux hydraulique. — La théorie du durcissement des chaux hydrauliques repose sur les considérations suivantes :

L'état de la silice que contient un calcaire exerce une grande influence sur les propriétés de la chaux que ce calcaire peut produire. En effet, la silice en gelée, calcinée avec du carbonate de chaux, donne une chaux hydraulique de bonne qualité. Le cristal de roche, au contraire, réduit en poudre et calciné avec du carbonate de chaux, produit une chaux maigre qui n'est nullement hydraulique. La silice, telle qu'elle se trouve dans l'argile, est dans un état favorable à la production des chaux hydrauliques.

La solidification d'une chaux hydraulique, d'après Vicat, doit être attribuée à la formation d'un silicate d'alumine et de chaux, ou de magnésie et de chaux, qui se combine avec l'eau et produit un hydrate excessivement dur et insoluble dans l'eau. Le durcissement de la chaux hydraulique peut donc être comparé à celui du plâtre cuit, qui se combine aussi avec l'eau pour former un hydrate solide.

On doit avoir soin, en préparant une chaux hydraulique, de ne pas calciner le calcaire à une température trop élevée; le silicate double éprouverait dans ce cas une sorte de *fritte*, ne s'hydraterait plus par l'action de l'eau et donnerait une chaux maigre non hydraulique.

Certaines matières, bien différentes des chaux hydrauliques par leur composition, se combinent lentement avec l'eau et durcissent dans les mêmes circonstances que les chaux hydrauliques. Ainsi, la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie), calcinée modérément, peut donner une chaux hydraulique, et le carbonate de chaux calciné incomplètement, que l'on appelle, dans la fabrication, de la chaux *incuite*, possèdent aussi les propriétés hydrauliques. (Vicat, Berthier.)

La plupart des calcaires des diverses époques géologiques contiennent de la potasse et de la soude, et les calcaires hydrauliques en contiennent une plus forte proportion que les calcaires à chaux grasse. L'effet principal de ces alcalis serait de transporter une certaine portion de la silice sur la chaux et de donner naissance à des silicates avides de prendre l'eau pour ne conserver ensuite que l'eau nécessaire à leur composition d'hydrate et se solidifier. (M. Kulmann.)

Ciment romain. — Le ciment romain s'obtient en calcinant

certaines calcaires très-argileux. Il acquiert une excessive dureté au bout de quelques minutes, quand on le gâche avec de l'eau après l'avoir pulvérisé, et cette dureté persiste à l'air ou sous l'eau. Cette propriété si remarquable suffit pour faire distinguer ce ciment des autres variétés de chaux hydraulique.

Le ciment romain a été fabriqué pour la première fois à Londres en 1796, en calcinant un calcaire qui contenait 30 pour 100 d'argile.

Plus tard, on démontra que des galets venant de Boulogne offraient beaucoup d'analogie avec le calcaire à ciment romain, et M. Lacordaire, ingénieur des mines, trouva en Bourgogne un ciment qui ne le cède en rien au ciment romain pour la dureté et la résistance.

Chaux hydraulique artificielle. — Vicat a été amené par ses travaux sur la chaux hydraulique à créer la fabrication de la chaux hydraulique artificielle. D'après cet habile ingénieur, des chaux hydrauliques artificielles peuvent être obtenues en calcinant ces mélanges de carbonate de chaux et d'argile.

On prépare la chaux hydraulique artificielle, dans les environs de Paris, en délayant dans de l'eau un mélange de 1 partie d'argile de Passy et de 4 parties de craie; ces matières sont mêlées par une meule verticale qui tourne dans une auge circulaire; on en forme une bouillie qu'on laisse ensuite écouler dans des bassins de maçonnerie. Il se produit bientôt un dépôt avec lequel on forme de petites briques qui sont d'abord séchées à l'air et ensuite soumises à une calcination modérée. La chaux hydraulique ainsi préparée ne foisonne que des deux tiers de son volume quand on la met en contact avec l'eau, tandis que la chaux grasse triple de volume dans les mêmes conditions; elle se dissout complètement dans les acides comme les meilleures chaux hydrauliques naturelles.

Mortiers hydrauliques. — Les mortiers hydrauliques sont des mélanges de chaux et de différentes matières qui jouissent de la propriété de se solidifier comme les chaux hydrauliques quand on les met en contact avec l'eau.

Certains corps solides, mélangés avec les chaux hydrauliques, n'exercent qu'une faible influence sur leur solidification; d'autres, au contraire, ont la propriété d'améliorer les chaux moyennement hydrauliques, et peuvent même, dans certains cas, rendre hydrauliques les chaux grasses ordinaires.

Les substances que l'on mélange aux différentes chaux dans la confection des mortiers peuvent donc être divisées en *matières inertes* et *matières énergiques*.

Les matières inertes sont les cailloux, les sables, etc.; mélangées à la chaux grasse, elles ne modifient en rien son action sur l'eau. Cependant le sable ajouté aux chaux hydrauliques peut en augmenter la cohésion. (Vicat.)

Certaines matières énergiques peuvent donner des mortiers hydrauliques quand on les mélange avec la chaux grasse; parmi ces matières, il faut placer en première ligne les produits volcaniques qui portent le nom de *pouzzolanes*.

Les *pouzzolanes*, qui furent découvertes par les Romains près du Vésuve, aux environs de Pouzzoles, possèdent la propriété de se combiner lentement sous l'influence, de l'eau, avec la chaux grasse et de former ainsi d'excellents mortiers hydrauliques. Les anciennes constructions romaines doivent leur solidité à l'emploi des mortiers formés de chaux et de *pouzzolanes*.

Les substances pseudo-volcaniques, telles que les matières résultant des houillères embrasées, les argiles cuites, les tripolis, les laves, se comportent en présence de la chaux grasse comme les *pouzzolanes*. Certains produits artificiels peuvent aussi rendre hydraulique la chaux grasse: ce sont les débris de tuiles, de briques, de poteries, de grès, etc.

Les *pouzzolanes* jouissent de la propriété curieuse d'absorber la chaux tenue en dissolution dans l'eau, et l'on peut dire d'une manière générale qu'une *pouzzolane* est d'autant plus énergique qu'elle absorbe plus de chaux. Les *pouzzolanes* qui conviennent le mieux à la confection des mortiers hydrauliques se laissent facilement attaquer par l'acide sulfurique.

M. Fremy, dans un travail récent, a voulu également déterminer l'état de la chaux qui convient le mieux à l'action *pouzzolanique*.

Ses expériences ont démontré d'abord que le composé qui se forme en hydratant la chaux avec précaution, et qui est représenté par la formule CaO, HO , est celui qui, sous l'influence de l'eau, se combine aux *pouzzolanes* avec le plus de facilité.

Il a constaté en outre que les véritables *pouzzolanes*, c'est-à-dire celles qui contractent à froid avec l'hydrate de chaux une combinaison durcissant dans l'eau, sont beaucoup plus rares qu'on ne le pense.

Les terres cuites, les substances volcaniques, les argiles plus ou moins calcinées que l'on considère généralement comme des *pouzzolanes* ne doivent pas être comprises dans cette classe de corps, et à quelques exceptions près ne durcissent pas dans leur contact avec l'hydrate de chaux.

Les substances réellement actives, les véritables *pouzzolanes*, sont les silicates de chaux simples ou multiples qui ne contiennent que 30 ou 40 pour 100 de silice, et qui sont assez basiques pour faire gelée avec les acides.

Comme les bons ciments hydrauliques contiennent précisément des silicates simples ou multiples excessivement basiques et faisant gelée avec les acides, l'auteur a donc été conduit à admettre que le rôle de ces corps dans la prise des ciments était d'agir comme *pouzzolanes* et de se combiner, sous l'influence de l'eau, à la chaux libre qui existe dans les ciments.

Ces observations sont complètement d'accord avec celles de M. Chevreul, dans lesquelles il a démontré que les *pouzzolanes* s'unissent à la chaux en raison d'un phénomène d'affinité capillaire.

Dans un travail important publié il y a quelques années par MM. Rivot et Chatoney, on trouve les observations suivantes sur quelques propriétés nouvelles des chaux et des ciments hydrauliques.

1° En calcinant au rouge sombre avec de la chaux de la silice qui se trouve même sous la modification qui constitue le quartz, on obtient un silicate de chaux ayant pour formule $\text{SiO}_2, 3\text{CaO}$ qui se solidifie dans l'eau en produisant l'hydrate $\text{SiO}_2, 3\text{CaO}, 6\text{HO}$.

2° L'alumine calcinée avec de la chaux donne un aluminate représenté par la formule $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{HO}$.

3° La solidification des chaux hydrauliques est due non-seulement à l'hydratation du silicate double de chaux et d'alumine, mais encore à la combinaison de l'eau avec le silicate et l'aluminate de chaux.

4° La magnésie calcinée avec la silice et l'alumine forme des silicates et des aluminates de magnésie qui se solidifient dans l'eau, comme les chaux hydrauliques ordinaires.

5° Le silice fonctionne comme une très-bonne *pouzzolane* lorsqu'on le mélange avec de la chaux grasse; il se forme à froid un silicate de chaux $\text{SiO}_2, 3\text{CaO}$ qui s'hydrate très-régulièrement.

6° Comme la prise d'une *pouzzolane* est due en général à l'hydratation d'un composé salin se formant à froid, qui peut être du silicate de chaux ou un silicate double de chaux et d'alumine, MM. Rivot et Chatoney conseillent, avant d'employer une *pouzzolane*, de la faire toujours digérer pendant deux ou trois mois avec de la chaux grasse humide, et de n'employer le mélange que lorsque la combinaison saline est opérée: on évitera ainsi les mouvements qui résultent des combinaisons chimiques et qui s'opposent à la prise régulière du ciment.

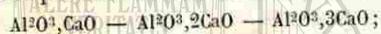
M. Fremy, de son côté, est arrivé aux conclusions qui suivent sur l'hydraulicité des ciments.

Il n'admet pas, comme on le croit encore généralement, que la prise des ciments hydrauliques soit due à l'hydratation du silicate de chaux ou à celle du silicate double d'alumine et de

chaux; ces sels ne contractent pas de combinaison avec l'eau.

Pour lui, la prise d'un ciment hydraulique est le résultat de deux actions chimiques différentes : 1^o de l'hydratation des aluminates de chaux; 2^o de la réaction de l'hydrate de chaux sur le silicate de chaux et sur le silicate d'alumine et de chaux qui existent dans tous les ciments et agissent dans ce cas comme pouzzolanes.

La calcination d'un calcaire argileux ne donne lieu à un bon ciment hydraulique que quand les proportions d'argile et de chaux sont telles, qu'il puisse se former en premier lieu un aluminat de chaux représenté par une des formules suivantes :



en second lieu un silicate de chaux simple ou multiple très-basique, faisant gelée avec les acides, se rapprochant des formules suivantes :



et en troisième lieu de la chaux libre pouvant agir sur les silicates pouzzolaniques précédents.

Dans un grand nombre de cas la composition chimique du calcaire argileux n'est pas la seule condition qui détermine la qualité du ciment, il faut encore que la réaction de la chaux sur l'argile s'opère aux températures les plus élevées. C'est en effet cette excessive chaleur qui produit les éléments hydrauliques du ciment dans les conditions de basicité qu'exige la prise dans l'eau et qui, en faisant fondre l'aluminat de chaux, lui donne toute son activité.

Béton. — On donne le nom de *béton* à des mélanges de mortier hydraulique et de petites pierres. Le béton, si utilement employé dans les constructions hydrauliques, permet d'entreprendre des travaux qui étaient considérés autrefois comme impraticables, et de produire dans certains cas un sol artificiel propre aux constructions. La composition du béton est ordinairement formée par 1 volume de mortier et 2 volumes de pierres; sa composition varie suivant les usages auxquels on le destine.

Analyse des calcaires.

Nous avons dit précédemment que l'hydraulicité de la chaux dépend de la composition des calcaires que l'on emploie. Il est donc important de déterminer par l'analyse la composition des calcaires qu'on destine à la fabrication de la chaux hydraulique.

Pour analyser un calcaire, on en pèse environ 2 ou 3 grammes, que l'on dissout dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, entrent

en dissolution, tandis que l'argile et les substances siliceuses restent à l'état insoluble; on jette ce résidu sur un filtre, on le lave et on le pèse. Cet essai bien simple suffit dans la plupart des cas, et indique la quantité d'argile que contient un calcaire. On peut aussi prévoir jusqu'à un certain point, quelles seront les propriétés de la chaux hydraulique qu'il donnera par la calcination.

Si l'on veut doser les autres corps contenus dans le calcaire, on ajoute dans la dissolution acide un excès d'ammoniaque qui précipite le peroxyde de fer dont on peut facilement déterminer le poids. La liqueur est mêlée à un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et traitée ensuite par l'oxalate d'ammoniaque, qui précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux; ce sel est lavé et calciné avec un excès d'acide sulfurique; le poids du sulfate de chaux donne la quantité de chaux contenue dans le calcaire. Enfin, pour doser la magnésie, on fait bouillir la liqueur avec du carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque; la magnésie se précipite à l'état de carbonate; ce sel est lavé et pesé après calcination; le résidu de cette calcination est de la magnésie pure.

MANGANÈSE. Mn.

Équiv. = 27,57.

En 1774, Scheele entrevit ce métal dans certains minéraux manganifères. Quelque temps après, Gahn isola ce métal en réduisant par le charbon l'oxyde de manganèse. Tel est encore aujourd'hui le procédé que l'on suit pour sa préparation.

Propriétés. — Le manganèse est un métal d'un gris blanchâtre, peu brillant, dur et cassant; sa densité est environ 7,2. Il est presque aussi infusible que le platine. Il s'oxyde facilement lorsqu'on le chauffe au contact de l'air; il décompose l'eau à 100°, en dégageant de l'hydrogène et en se délitant en une poudre noire verdâtre, qui est un mélange d'oxyde et de métal non altéré.

Préparation. — Pour obtenir le manganèse pur, M. H. Sainte-Claire Deville décompose le carbonate de manganèse par le charbon dans un creuset de chaux, entouré de chaux vive; et contenu dans un autre creuset très-réfractaire.

Il faut avoir soin de n'employer qu'une quantité de charbon un peu inférieure à celle que nécessiterait la réduction totale de l'oxyde. De cette façon, le métal obtenu ne contient pas de carbone; il ne peut pas non plus renfermer d'oxyde, car la chaux enlève l'excès d'oxyde en formant du manganate de chaux.

On doit soumettre le creuset à un violent feu de forge, car la fusion du manganèse n'a lieu qu'à la température du rouge blanc.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC L'OXYGÈNE

Les combinaisons du manganèse avec l'oxygène sont nombreuses; on les représente par les formules suivantes :

Protoxyde	MnO;
Sesquioxyde	Mn ² O ³
Oxyde rouge ou oxyde salin...	Mn ³ O ⁴ = MnO, Mn ² O ³
Bioxyde ou peroxyde	MnO ² ;
Acide manganique	MnO ³ ;
Acide permanganique	Mn ² O ⁷ .

Protoxyde de manganèse. MnO.

Équiv. = 35,57.

Le protoxyde de manganèse est la base des principaux sels de manganèse. Lorsqu'il est anhydre, c'est une poudre verdâtre; cet oxyde est indécomposable par la chaleur. Son affinité pour l'oxygène varie avec sa cohésion; quand il a été fortement calciné, il peut être conservé à l'air pendant longtemps sans s'oxyder.

Chauffé dans l'oxygène ou dans l'air, il se change en oxyde rouge de manganèse; il se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégager de chlore : $MnO + ClH = ClMn + HO$.

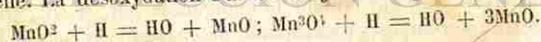
À l'état d'hydrate, il est blanc et se transforme rapidement à l'air en sesquioxyde de manganèse, même à la température ordinaire; les corps oxydants, tels que le chlore, opèrent immédiatement cette transformation, et peuvent même faire passer le protoxyde à l'état de peroxyde. (Berthier.)

Préparation. — Pour préparer l'hydrate de protoxyde de manganèse, on décompose un sel de manganèse soluble par une dissolution de potasse ou de soude :



Le protoxyde de manganèse anhydre s'obtient :

1° En réduisant un oxyde quelconque de manganèse par l'hydrogène. La désoxydation s'arrête toujours au protoxyde :



2° En calcinant du carbonate ou de l'oxalate de manganèse dans une atmosphère d'hydrogène.

Sesquioxyde de manganèse. Mn²O³.

Équiv. = 79,14.

Cet oxyde se trouve dans la nature; les minéralogistes le désignent sous le nom de *braunite* quand il est anhydre, et d'*acer-*

dèse quand il est hydraté : sa formule est alors : Mn^2O^3, HO . On le trouve souvent mélangé avec le peroxyde de manganèse.

Il est d'un brun noirâtre; il se dissout dans quelques acides sans s'altérer et forme de véritables sels, mais très-peu stables. Ainsi, traité par de l'acide chlorhydrique refroidi, il se dissout en donnant du sesquichlorure de manganèse Mn^2Cl^3 , mais ce dernier composé est détruit en dégagant du chlore par la plus faible élévation de température : $3ClH + Mn^2O^3 = 2ClMn + 3HO + Cl$.

L'équation précédente démontre que cet oxyde pourrait servir à la préparation du chlore.

Préparation. — On obtient le sesquioxyde de manganèse en laissant le protoxyde de manganèse hydraté s'oxygéner à l'air ou en soumettant l'azotate de protoxyde de manganèse à une calcination ménagée : $2(AzO^5, MnO) = Mn^2O^3 + 2AzO^4 + O$.

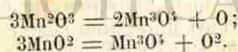
Le sesquioxyde de manganèse prend encore naissance par l'action du manganate et du permanganate de potasse sur une dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse. On peut aussi le préparer en faisant passer du chlore sur du protoxyde ou du carbonate de manganèse en excès, tenu en suspension dans de l'eau, et en traitant le produit par de l'acide sulfurique faible, qui dissout l'excès de protoxyde ou de carbonate de manganèse et laisse le sesquioxyde pur.

La difficulté que l'on éprouve à combiner le sesquioxyde de manganèse avec les acides a conduit certains chimistes à considérer ce corps comme un oxyde salin, résultant de la combinaison du protoxyde de manganèse avec le bioxyde : $Mn^2O^3 = MnO^2, MnO$.

Oxyde salin de manganèse. Mn³O⁴.

Équiv. = 114,71.

Cet oxyde existe dans la nature; on lui donne le nom d'*hausmanite*. L'oxyde salin de manganèse est rouge-brun, de là le nom d'oxyde rouge sous lequel on le désigne souvent. C'est le composé le plus fixe que le manganèse puisse former avec l'oxygène; aussi l'obtient-on, soit en chauffant à l'air le protoxyde de manganèse, soit en calcinant les oxydes plus oxygénés que lui :



L'oxyde rouge de manganèse, n'étant pas altéré par la chaleur, sert toujours à doser le manganèse dans les analyses chimiques.

Cet oxyde ne se combine pas avec les acides; il peut être considéré comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde de manganèse, ou encore comme une combinaison de protoxyde et de bioxyde : $Mn^3O^4 = MnO^2, 2MnO$.

Cet oxyde traité par l'acide chlorhydrique forme 3 équivalents de protochlorure de manganèse, et dégage 1 équivalent de chlore : $Mn^2O^3 + 4ClH = 4HO + 3ClMn + Cl$.

Bioxyde ou peroxyde de manganèse. MnO^2 .

Équiv. = 43,57.

Le corps est le plus important de tous les oxydes de manganèse.

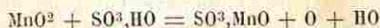
Le peroxyde de manganèse est abondamment répandu dans la nature, tantôt sous la forme de cristaux prismatiques très-nets et d'un gris d'acier, tantôt en masses cristallines et radiées : on lui donne, en minéralogie, le nom de *pyrolusite*. Il est ordinairement mélangé avec du sesquioxyde de manganèse hydraté, ainsi qu'avec du peroxyde de fer, du carbonate de chaux, du carbonate de baryte et de la silice.

On le rencontre principalement dans les terrains primitifs et intermédiaires.

Saint-Dié, Romanèche près Mâcon, Thiviez, la Saxe, la Bohême, fournissent de grandes quantités de peroxyde de manganèse. L'oxyde de manganèse de Romanèche contient une quantité considérable de baryte qui paraît être en combinaison avec le peroxyde de manganèse jouant le rôle d'un acide faible.

Propriétés. — Le peroxyde de manganèse est décomposable par la chaleur et laisse dégager le tiers de l'oxygène qu'il contient, en passant à l'état d'oxyde rouge de manganèse : $3MnO^2 = Mn^2O^3 + O^2$. Un kilogramme de peroxyde de manganèse supposé pur peut fournir environ 69 litres d'oxygène.

Le bioxyde de manganèse a été placé dans cette classe particulière de composés désignés sous le nom d'*oxydes singuliers*, c'est-à-dire qui ne se comportent ni comme base ni comme acide. Leur enlève-t-on un équivalent d'oxygène, on en fait des bases puissantes ; vient-on, au contraire, à leur ajouter un équivalent de ce gaz, on les transforme en de véritables acides : c'est ce qu'expriment les réactions suivantes :



Cependant l'existence bien constatée de composés tels que : $MnO, MnO^2, BaO, MnO^2, CaO, MnO^2$, doit faire considérer le bioxyde de manganèse comme un acide faible, qui pourrait prendre le nom d'acide manganeux.

L'acide chlorhydrique décompose le peroxyde de manganèse et forme du protochlorure de manganèse et du chlore : $MnO^2 + 2ClH = 2HO + ClMn + Cl$. C'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation du chlore.

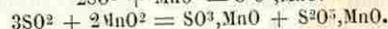
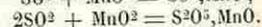
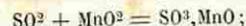
L'acide sulfurique concentré est sans action à froid sur le per-

oxyde de manganèse ; mais sous l'influence de la chaleur, il en dégage la moitié de l'oxygène qu'il contient et forme du sulfate de protoxyde de manganèse : $MnO^2 + SO^3,HO = SO^3,MnO + HO + O$.

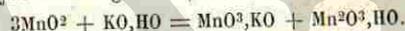
L'acide azotique n'attaque pas le peroxyde de manganèse.

Une dissolution d'acide oxalique est décomposée par le peroxyde de manganèse sous l'influence de la chaleur ; on obtient de l'oxalate de protoxyde de manganèse et un dégagement d'acide carbonique. Un équivalent de peroxyde produit 4 volumes ou 2 équivalents d'acide carbonique ; en effet l'acide oxalique ayant pour formule $C^2O^6,6HO$, on peut représenter ainsi la réaction : $2(C^2O^6,6HO) + 2MnO^2 = C^2O^6,2MnO + 4CO^2 + 12HO$.

L'acide sulfureux forme avec le peroxyde de manganèse un mélange d'hyposulfate et de sulfate de protoxyde de manganèse :



La potasse et la soude chauffées à l'abri de l'air avec le peroxyde de manganèse le dédoublent en acide manganique et en hydrate de sesquioxyde de manganèse (Mitscherlich) :



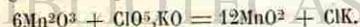
Le peroxyde de manganèse chauffé avec de la potasse en présence de l'air ou d'un corps oxydant, se transforme complètement en manganate de potasse : $MnO^2 + O + KO,HO = MnO^3,KO + HO$.

Cet oxyde se dissout dans le verre et dans le borax, et les colore en un beau violet foncé.

On le distingue facilement du sesquioxyde ; en effet ce dernier oxyde n'est attaqué que très-difficilement par l'acide sulfurique concentré qui dissout au contraire avec rapidité le peroxyde de manganèse. En outre, le peroxyde de manganèse donne par la trituration une poudre d'un gris très-foncé, tandis que celle du sesquioxyde est brune.

Préparation. — On peut obtenir le bioxyde de manganèse par divers procédés.

1° En chauffant avec du chlorate de potasse l'un des autres oxydes de manganèse, et particulièrement le sesquioxyde :



Une température trop élevée changerait le peroxyde en oxyde rouge.

2° En traitant l'hydrate ou le carbonate de protoxyde de manganèse, en suspension dans l'eau, par un excès de chlore :



Le peroxyde de manganèse préparé par cette méthode constitue

un hydrate pulvérulent, qui a pour formule MnO^2, HO (Berthier).

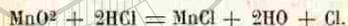
3° En calcinant à une douce chaleur l'azotate de protoxyde de manganèse; il se dégage de l'acide hypoazotique, et il reste du bioxyde de manganèse. On reprend la masse calcinée par l'acide azotique qui n'attaque pas le peroxyde de manganèse, mais qui dissout les autres oxydes du manganèse qui auraient pu se former, ainsi que les autres bases, chaux, baryte, oxyde de fer, qui se seraient trouvées comme impuretés dans l'azotate employé.

Usages. — Le bioxyde de manganèse sert pour la préparation de l'oxygène. Il est employé dans les verreries pour décolorer les verres qui contiennent du protoxyde de fer en faisant passer celui-ci à l'état de peroxyde; il décolore également les verres noircis par des matières charbonneuses. De là le nom de *savon des verriers*, donné à ce produit. En forçant la dose de bioxyde, on donnerait au verre une teinte violette.

On peut rendre siccatives les huiles servant à délayer les couleurs en les faisant chauffer avec du bioxyde de manganèse, qui leur cède de l'oxygène.

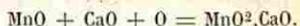
La plus grande partie du bioxyde de manganèse est employée à la préparation du chlore, destiné à la fabrication des hypochlorites décolorants.

Nous avons vu que la réaction qui donne naissance au chlore est la suivante :



Remarquons qu'en opérant ainsi, on n'utilise même théoriquement que la moitié du chlore de l'acide chlorhydrique; pratiquement la perte est bien plus grande. De plus, le manganèse est entièrement perdu, car le chlorure de manganèse est jeté dans les rivières, ce qui suscite les plaintes des riverains.

M. Weldon s'est proposé de régénérer le manganèse. Pour cela il décompose le chlorure de manganèse par de la chaux hydratée, de façon à former du chlorure de calcium et du protoxyde de manganèse hydraté qui se précipite. Si on ajoute un léger excès de chaux, puis qu'on fasse passer un courant d'air dans la liqueur chauffée à 60 ou 80°, il y aura absorption d'oxygène, et le protoxyde de manganèse se changera en peroxyde qui se combinera avec la chaux en excès :



La présence de cette chaux en excès est tout à fait nécessaire au succès de l'opération; c'est elle qui détermine la formation du bioxyde de manganèse, lequel joue ici le rôle d'acide.

M. Weldon a même pu obtenir, en opérant ainsi le composé : $(MnO^2)^{3/2}, CaO$.

Le produit MnO^2, CaO , traité par l'acide chlorhydrique, donne une quantité de chlore égale à celle qu'avait dégagée le bioxyde de manganèse primitivement employé.

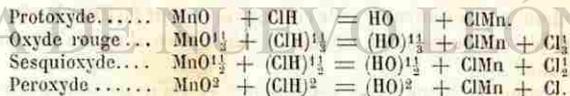
Le procédé Weldon est très-usité en Angleterre. Dans certaines usines françaises où cette méthode n'est pas encore appliquée; on utilise les résidus de chlorure de manganèse en les traitant par de la chaux. Il se précipite du protoxyde de manganèse qu'on lave et qu'on livre aux usines où se fabrique le ferro-manganèse, très-employé aujourd'hui pour la production de l'acier.

Un autre procédé, celui de M. Deacon, supprime complètement le bioxyde de manganèse dans la préparation du chlore. Dans ce procédé, on fait passer un mélange d'acide chlorhydrique gazeux et d'air dans des tuyaux contenant plusieurs millions de billes d'argile, préalablement imbibées de sulfate de cuivre, maintenus à la température de 400° environ. Dans ces conditions l'oxygène décompose l'acide chlorhydrique en proportion considérable; il sort donc de l'appareil un mélange de vapeur d'eau, de chlore et d'acide chlorhydrique non décomposé. Ce mélange traverse des colonnes contenant de l'eau qui absorbe l'acide chlorhydrique; le chlore se dessèche en passant sur du chlorure de calcium et se rend directement dans les chambres à chlorure de chaux.

Essais des oxydes de manganèse.

Ces essais ont pour but de déterminer la quantité de chlore qu'un oxyde de manganèse peut donner quand on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique.

Pour faire comprendre le principe de cette analyse, il est utile de rappeler ici l'action que l'acide chlorhydrique exerce sur les différents oxydes de manganèse :



Ces formules démontrent que les oxydes de manganèse donnent, quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, une proportion de chlore qui est représentée exactement par la quantité d'oxygène qui se trouve en plus de l'oxygène du protoxyde; ainsi le protoxyde de manganèse, traité par l'acide chlorhydrique, ne produit que du chlorure de manganèse et de l'eau; l'oxyde rouge dégage 1/3 d'équivalent de chlore; le sesquioxyde en produit 1/2 équivalent, et le peroxyde de manganèse en donne 1 équivalent.

Les manganèses du commerce n'ayant de valeur que par le chlore

qu'ils produisent quand on les traite par l'acide chlorhydrique, on comprend que l'essai d'un manganèse puisse se faire en appréciant la quantité de chlore qu'il dégage sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

C'est sur ce principe qu'est fondée l'analyse des manganèses, par la méthode que l'on doit à Gay-Lussac.

L'expérience directe a démontré que du peroxyde de manganèse pur pris sous le poids de 3^{gr},98 donne exactement un litre de chlore à 0° et sous la pression de 0^m,76, quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on se propose de faire l'essai d'un manganèse du commerce, on en pèse 3^{gr},98 que l'on introduit dans un petit ballon, qui porte un long tube venant se rendre dans une dissolution étendue de potasse placée dans un ballon à long col (fig. 39); on

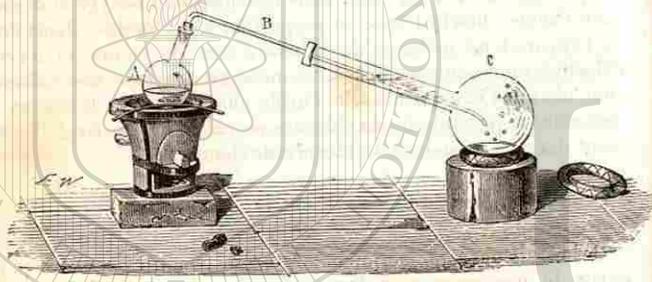


Fig. 39.

verse sur le manganèse 25 ou 30 grammes d'acide chlorhydrique concentré qui ne doit pas contenir d'acide sulfureux, on bouche immédiatement le ballon avec un bouchon qui s'adapte au tube et on chauffe légèrement l'acide chlorhydrique pour faciliter la réaction; il se dégage du chlore qui vient se dissoudre dans la dissolution alcaline.

Lorsque le manganèse est dissous et qu'il ne se dégage plus de chlore, on arrête l'opération; la liqueur alcaline chlorée est mêlée à une quantité d'eau telle que son volume représente un litre; on l'analyse ensuite au moyen de l'acide arsénieux titré par une méthode qui a été décrite en traitant de la chlorométrie.

Si l'analyse démontre que cette dissolution contient, par exemple, 80 centilitres de chlore, c'est que le manganèse soumis à l'expérience était formé de 80 pour 100 de peroxyde de manganèse pur, et de 20 pour 100 de matières étrangères. On dit alors qu'il marque 80 degrés.

Les manganèses que l'on trouve en général dans le commerce marquent de 65 à 70 degrés chlorométriques.

L'essai d'un manganèse doit faire connaître une autre donnée très-importante pour le fabricant : en effet, les manganèses du commerce sont souvent mélangés à du sesquioxyde de fer, à des carbonates de chaux, de baryte, etc., qui saturent une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui se trouve ainsi consommée inutilement pour produire des chlorures de fer, de calcium, de baryum. Dans l'essai complet d'un manganèse, il faut donc déterminer non-seulement la quantité de chlore qu'il peut dégager, mais encore la proportion d'acide chlorhydrique qui est consommée par les corps étrangers.

Pour apprécier d'une manière approximative la quantité d'oxydes ou de carbonates étrangers, on peut traiter le manganèse par une dissolution titrée d'acide chlorhydrique, qui est assez étendue pour dissoudre les corps étrangers sans attaquer le peroxyde de manganèse. L'opération est très-simple et se fait d'après les principes posés à l'article *Alcalimétrie*.

Cette détermination peut encore être faite par une autre méthode dont nous allons donner le principe, en suivant les indications de Gay-Lussac.

On traite 3^{gr},98 du peroxyde de manganèse à essayer par un grand excès d'acide chlorhydrique, soit 25 centimètres cubes, et on détermine le titre de l'oxyde par le procédé ordinaire. Il reste en dissolution du chlorure de manganèse et un excès d'acide chlorhydrique.

On apprécie cet excès d'acide chlorhydrique en versant dans la liqueur une dissolution titrée de carbonate de soude; il se forme du carbonate de manganèse qui se redissout tant que la liqueur contient de l'acide chlorhydrique en excès; la saturation est opérée lorsque le précipité de carbonate de manganèse ne se redissout plus. Le volume de dissolution titrée de carbonate de soude qui a été nécessaire pour saturer l'acide fait connaître la quantité d'acide chlorhydrique qui était libre; on la retranche donc des 25 centilitres d'acide employé. Le reste représente la quantité d'acide chlorhydrique qui a servi à attaquer le peroxyde de manganèse et à dissoudre les corps étrangers. Le titre de l'oxyde ayant été déterminé par une expérience préalable, on connaît la quantité d'acide chlorhydrique qui a été employée pour attaquer le peroxyde de manganèse; le reste représente donc la quantité d'acide chlorhydrique consommée par les corps étrangers contenus dans l'oxyde. On néglige dans cette analyse la faible quantité d'acide chlorhydrique qui se dégage avec le chlore pendant la réaction.

Combinaisons acides du manganèse avec l'oxygène.

On connaissait depuis longtemps un composé qui se produit lorsqu'on fait fondre de la potasse avec du peroxyde de manganèse et du nitre; on savait que ce corps communique à l'eau une teinte verte, et que sous l'influence d'une grande quantité de ce liquide, la couleur passe du vert au violet et ensuite au rouge; cette propriété singulière lui avait fait donner le nom de *caméléon minéral*.

MM. Cheillot et Edwards reconnurent la véritable nature de ce corps et démontrèrent qu'il contient un acide particulier, l'acide manganique; plus tard Mitscherlich étudia de la manière la plus complète l'action des alcalis sur le peroxyde de manganèse; il mit hors de doute l'existence de deux acides du manganèse et fit connaître leur composition ainsi que leurs principales propriétés.

Acide manganique. MnO^3 .

L'acide manganique prend naissance lorsqu'on calcine au contact de l'air ou en présence d'un corps oxydant du peroxyde de manganèse avec de la potasse. On forme ainsi du manganate de potasse qui a pour formule: MnO^3, KO .

On n'a pu jusqu'à présent obtenir l'acide manganique isolé; quand on traite un manganate par un acide, l'acide manganique se décompose immédiatement.

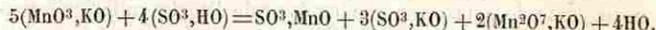
Lorsqu'on dissout dans une petite quantité d'eau le produit de la calcination au contact de l'air, ou mieux dans un courant d'oxygène, d'un mélange de poids égaux de peroxyde de manganèse et de potasse et qu'on abandonne la liqueur à une évaporation lente, on obtient des cristaux verts de manganate de potasse qu'on peut dessécher ensuite sur une brique ou sur une plaque de porcelaine déglourdie.

Le manganate de potasse est d'une grande instabilité: il cède facilement une partie de son oxygène à un grand nombre de corps, et tend à se décomposer en potasse et en sesquioxyde de manganèse: toutes les matières organiques le détruisent; aussi sa dissolution ne doit jamais être filtrée sur du papier. Un excès de potasse donne de la stabilité à ce sel. Soumis à une température rouge, il se décompose en oxygène, en sesquioxyde de manganèse et en potasse: $2(MnO^3, KO) = 2KO + Mn^2O^3 + O^3$.

Le manganate de potasse en présence d'une grande quantité d'eau, se transforme en permanganate de potasse qui est rouge, et laisse déposer de l'hydrate de peroxyde de manganèse: dans cette décomposition, 2 équivalents de potasse deviennent libres: $3(MnO^3, KO) + 3HO = Mn^2O^7, KO + MnO^2, HO + 2(KO, HO)$.

Cette réaction explique le changement de teinte du caméléon minéral, lorsqu'on étend d'eau sa dissolution.

Un acide même très-faible, l'acide carbonique, par exemple, fait passer au rouge la teinte verte du manganate; il se forme du permanganate de potasse qui est rouge, et un sel de protoxyde de manganèse:



Les acides sulfureux, phosphoreux transforment le manganate de potasse en un mélange d'un sel de potasse en d'un sel de protoxyde de manganèse: $MnO^3, KO + 2SO^2 = SO^3, KO + SO^3, MnO$.

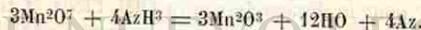
Le manganate de potasse est isomorphe avec le sulfate, le séléniate, le chromate de potasse, et dans les manganates neutres, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 3:1 (Mitscherlich).

Acide permanganique. Mn^2O^7 .

L'acide permanganique est un liquide épais, d'un noir verdâtre, à reflets métalliques, qui paraît pouvoir se solidifier. Il est très-avide d'eau. Sa dissolution est violette; elle se conserve assez bien lorsqu'elle est étendue et à l'abri de toutes poussières.

Lorsqu'on chauffe l'acide permanganique vers 65°, il détone; mais si l'on chauffe modérément, une partie de l'acide se volatilise en produisant des vapeurs violettes. Les matières organiques, telles que le sucre, le papier, etc., en opèrent la décomposition. L'oxygène, l'azote, le chlore, sont sans action sur lui; l'hydrogène, les carbures d'hydrogène, les acides au minimum d'oxydation, le décomposent rapidement.

En présence de l'ammoniaque, l'acide permanganique est décomposé et donne de l'eau, de l'azote et du sesquioxyde de manganèse:



Cet acide forme avec les bases alcalines des sels solubles dans l'eau, dont la dissolution est d'un beau rouge; ces sels sont isomorphes avec les perchlorates.

L'acide permanganique est un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré.

Préparation. — On obtient l'acide permanganique en décomposant le permanganate de baryte par l'acide sulfurique étendu et froid.

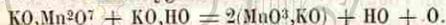
Pour préparer le permanganate de baryte, on peut: 1° calciner de l'azotate de baryte avec du peroxyde de manganèse; 2° traiter une dissolution chaude de permanganate de potasse

par de l'azotate d'argent; il se forme de l'azotate de potasse, et du permanganate d'argent qui est peu soluble dans l'eau froide et qui se dépose en cristaux; ce dernier sel est redissous dans l'eau chaude, et décomposé par le chlorure de baryum qui produit du chlorure d'argent insoluble et du permanganate de baryte soluble.

M. Aschoff prépare l'acide permanganique en faisant tomber du permanganate de potasse en poudre dans de l'acide sulfurique concentré et refroidi à -20° . L'acide permanganique vient nager à la surface du liquide.

Permanganate de potasse. — Le permanganate de potasse peut être obtenu en cristaux volumineux de la plus grande régularité; il est soluble dans 15 à 16 parties d'eau froide; sa dissolution est d'un très-beau rouge, tirant sur le violet; il se décompose dans les mêmes circonstances que l'acide permanganique, en sesquioxyde de manganèse, en potasse et en oxygène. Il produit avec le phosphore et le soufre des mélanges qui détonent par le choc ou par la chaleur.

Si l'on verse de la potasse caustique dans la dissolution du permanganate de potasse, la liqueur, de rose qu'elle était, passe au vert-émeraude; il s'est formé, dans cette circonstance, du manganate de potasse et de l'oxygène est devenu libre :



La dissolution de permanganate de potasse est devenue depuis quelque temps un réactif précieux. On s'en sert : 1^o pour reconnaître des traces d'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce, ou pour constater la présence des composés nitreux dans l'acide azotique; ces composés, de même que l'acide sulfureux, décolorent promptement la dissolution de permanganate de potasse; 2^o pour distinguer les sels de fer au minimum des sels au maximum, qui ne décolorent pas le permanganate, et pour doser le fer (M. Margueritte) 3^o pour le dosage du soufre (MM. Cloëz et Guignet).

M. Tessié du Mothay a proposé récemment l'emploi du permanganate de potasse pour le blanchiment du lin et du chanvre : les toiles sont plongées pendant vingt minutes dans une dissolution faible de ce sel additionnée de sulfate de magnésie, puis exposées à l'air. Le permanganate de potasse oxyde la matière organique colorée de ces toiles, qui de violettes deviennent jaunés, en étant ramené lui-même à l'état d'oxyde; en même temps il s'est formé du sulfate de potasse et de magnésie. Un lavage dans une solution faible d'acide sulfureux, puis à l'eau pure, enlève l'oxyde de manganèse et la magnésie, et laisse les toiles parfaitement blanches.

Préparation. — Le permanganate de potasse prend naissance toutes les fois qu'on soumet le manganate de potasse à l'action

d'un corps oxydant, tel que le nitre, le chlorate de potasse, etc. On peut le préparer en faisant passer un courant d'oxygène sur du manganate de potasse placé dans un tube de porcelaine et chauffé au rouge sombre.

Le procédé suivant permet d'obtenir avec facilité de grandes quantités de permanganate de potasse pur.

On mélange intimement 4 parties de peroxyde de manganèse et 3 parties et demie de chlorate de potasse; on ajoute au mélange 5 parties de potasse caustique dissoute dans une petite quantité d'eau; on fait sécher la masse qu'on pulvérise de nouveau, et qu'on maintient au rouge sombre pendant une heure dans un creuset de terre.

La masse refroidie est traitée à plusieurs reprises par une grande quantité d'eau, et la dissolution ainsi obtenue est abandonnée au repos, et filtrée sur du verre pilé. Il ne reste plus qu'à la concentrer suffisamment pour qu'elle dépose, au bout d'un certain temps, de beaux cristaux de permanganate de potasse. La concentration du permanganate de potasse doit être opérée à une température aussi basse que possible pour éviter la décomposition de ce sel par la chaleur (MM. Wöhler et Gregory).

L'acide permanganique peut former avec la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde d'argent, etc., des sels qui sont colorés en rouge et qui présentent une certaine analogie avec le permanganate de potasse.

Tous ces sels peuvent être obtenus en décomposant le permanganate d'argent par des chlorures métalliques.

Caractères distinctifs des sels de protoxyde de manganèse.

Ces sels sont en général incolores, ou légèrement colorés en rose.

Potasse. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse, en partie soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque; ce précipité exposé à l'air devient brun et ensuite noir; le chloré opère ce changement avec rapidité.

Soude. — Même réaction.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'une partie de l'oxyde, l'autre restant combinée avec le sel ammoniacal qui se forme. Si la dissolution est très-acide, il ne se fait pas de précipité, mais la liqueur brunit bientôt au contact de l'air, et laisse déposer un oxyde brun.

Carbonate de soude ou de potasse. — Précipité blanc légèrement rosé de carbonate de manganèse, inaltérable à l'air; peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Carbonate d'ammoniaque. — Même réaction.

Phosphates alcalins. — Précipité blanc, inaltérable à l'air.

Acide oxalique ou oxalates. — Précipité blanc, cristallin, si les liqueurs sont concentrées; si elles contiennent du chlorhydrate

un hydrate pulvérulent, qui a pour formule MnO^2, HO (Berthier).

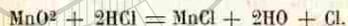
3° En calcinant à une douce chaleur l'azotate de protoxyde de manganèse; il se dégage de l'acide hypoazotique, et il reste du bioxyde de manganèse. On reprend la masse calcinée par l'acide azotique qui n'attaque pas le peroxyde de manganèse, mais qui dissout les autres oxydes du manganèse qui auraient pu se former, ainsi que les autres bases, chaux, baryte, oxyde de fer, qui se seraient trouvées comme impuretés dans l'azotate employé.

Usages. — Le bioxyde de manganèse sert pour la préparation de l'oxygène. Il est employé dans les verreries pour décolorer les verres qui contiennent du protoxyde de fer en faisant passer celui-ci à l'état de peroxyde; il décolore également les verres noirs par des matières charbonneuses. De là le nom de *savon des verriers*, donné à ce produit. En forçant la dose de bioxyde, on donnerait au verre une teinte violette.

On peut rendre siccatives les huiles servant à délayer les couleurs en les faisant chauffer avec du bioxyde de manganèse, qui leur cède de l'oxygène.

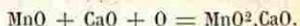
La plus grande partie du bioxyde de manganèse est employée à la préparation du chlore, destiné à la fabrication des hypochlorites décolorants.

Nous avons vu que la réaction qui donne naissance au chlore est la suivante :



Remarquons qu'en opérant ainsi, on n'utilise même théoriquement que la moitié du chlore de l'acide chlorhydrique; pratiquement la perte est bien plus grande. De plus, le manganèse est entièrement perdu, car le chlorure de manganèse est jeté dans les rivières, ce qui suscite les plaintes des riverains.

M. Weldon s'est proposé de régénérer le manganèse. Pour cela il décompose le chlorure de manganèse par de la chaux hydratée, de façon à former du chlorure de calcium et du protoxyde de manganèse hydraté qui se précipite. Si on ajoute un léger excès de chaux, puis qu'on fasse passer un courant d'air dans la liqueur chauffée à 60 ou 80°, il y aura absorption d'oxygène, et le protoxyde de manganèse se changera en peroxyde qui se combinera avec la chaux en excès :



La présence de cette chaux en excès est tout à fait nécessaire au succès de l'opération; c'est elle qui détermine la formation du bioxyde de manganèse, lequel joue ici le rôle d'acide.

M. Weldon a même pu obtenir, en opérant ainsi le composé : $(MnO^2)^{3/2}, CaO$.

Le produit MnO^2, CaO , traité par l'acide chlorhydrique, donne une quantité de chlore égale à celle qu'avait dégagée le bioxyde de manganèse primitivement employé.

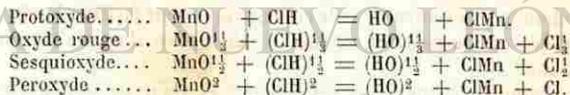
Le procédé Weldon est très-usité en Angleterre. Dans certaines usines françaises où cette méthode n'est pas encore appliquée; on utilise les résidus de chlorure de manganèse en les traitant par de la chaux. Il se précipite du protoxyde de manganèse qu'on lave et qu'on livre aux usines où se fabrique le ferro-manganèse, très-employé aujourd'hui pour la production de l'acier.

Un autre procédé, celui de M. Deacon, supprime complètement le bioxyde de manganèse dans la préparation du chlore. Dans ce procédé, on fait passer un mélange d'acide chlorhydrique gazeux et d'air dans des tuyaux contenant plusieurs millions de billes d'argile, préalablement imbibées de sulfate de cuivre, maintenus à la température de 400° environ. Dans ces conditions l'oxygène décompose l'acide chlorhydrique en proportion considérable; il sort donc de l'appareil un mélange de vapeur d'eau, de chlore et d'acide chlorhydrique non décomposé. Ce mélange traverse des colonnes contenant de l'eau qui absorbe l'acide chlorhydrique; le chlore se dessèche en passant sur du chlorure de calcium et se rend directement dans les chambres à chlorure de chaux.

Essais des oxydes de manganèse.

Ces essais ont pour but de déterminer la quantité de chlore qu'un oxyde de manganèse peut donner quand on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique.

Pour faire comprendre le principe de cette analyse, il est utile de rappeler ici l'action que l'acide chlorhydrique exerce sur les différents oxydes de manganèse :



Ces formules démontrent que les oxydes de manganèse donnent, quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, une proportion de chlore qui est représentée exactement par la quantité d'oxygène qui se trouve en plus de l'oxygène du protoxyde; ainsi le protoxyde de manganèse, traité par l'acide chlorhydrique, ne produit que du chlorure de manganèse et de l'eau; l'oxyde rouge dégage 1/3 d'équivalent de chlore; le sesquioxyde en produit 1/2 équivalent, et le peroxyde de manganèse en donne 1 équivalent.

Les manganèses du commerce n'ayant de valeur que par le chlore

qu'ils produisent quand on les traite par l'acide chlorhydrique, on comprend que l'essai d'un manganèse puisse se faire en appréciant la quantité de chlore qu'il dégage sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

C'est sur ce principe qu'est fondée l'analyse des manganèses, par la méthode que l'on doit à Gay-Lussac.

L'expérience directe a démontré que du peroxyde de manganèse pur pris sous le poids de 3^{gr},98 donne exactement un litre de chlore à 0° et sous la pression de 0^m,76, quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on se propose de faire l'essai d'un manganèse du commerce, on en pèse 3^{gr},98 que l'on introduit dans un petit ballon, qui porte un long tube venant se rendre dans une dissolution étendue de potasse placée dans un ballon à long col (fig. 39); on

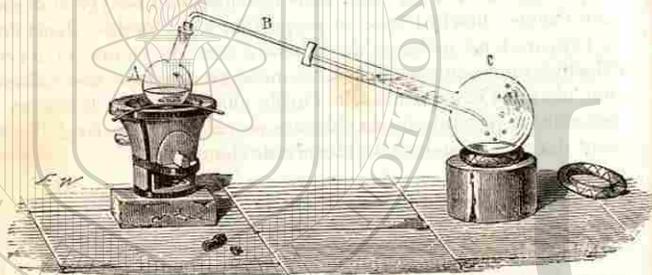


Fig. 39.

verse sur le manganèse 25 ou 30 grammes d'acide chlorhydrique concentré qui ne doit pas contenir d'acide sulfureux, on bouche immédiatement le ballon avec un bouchon qui s'adapte au tube et on chauffe légèrement l'acide chlorhydrique pour faciliter la réaction; il se dégage du chlore qui vient se dissoudre dans la dissolution alcaline.

Lorsque le manganèse est dissous et qu'il ne se dégage plus de chlore, on arrête l'opération; la liqueur alcaline chlorée est mêlée à une quantité d'eau telle que son volume représente un litre; on l'analyse ensuite au moyen de l'acide arsénieux titré par une méthode qui a été décrite en traitant de la chlorométrie.

Si l'analyse démontre que cette dissolution contient, par exemple, 80 centilitres de chlore, c'est que le manganèse soumis à l'expérience était formé de 80 pour 100 de peroxyde de manganèse pur, et de 20 pour 100 de matières étrangères. On dit alors qu'il marque 80 degrés.

Les manganèses que l'on trouve en général dans le commerce marquent de 65 à 70 degrés chlorométriques.

L'essai d'un manganèse doit faire connaître une autre donnée très-importante pour le fabricant : en effet, les manganèses du commerce sont souvent mélangés à du sesquioxyde de fer, à des carbonates de chaux, de baryte, etc., qui saturent une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui se trouve ainsi consommée inutilement pour produire des chlorures de fer, de calcium, de baryum. Dans l'essai complet d'un manganèse, il faut donc déterminer non-seulement la quantité de chlore qu'il peut dégager, mais encore la proportion d'acide chlorhydrique qui est consommée par les corps étrangers.

Pour apprécier d'une manière approximative la quantité d'oxydes ou de carbonates étrangers, on peut traiter le manganèse par une dissolution titrée d'acide chlorhydrique, qui est assez étendue pour dissoudre les corps étrangers sans attaquer le peroxyde de manganèse. L'opération est très-simple et se fait d'après les principes posés à l'article *Alcalimétrie*.

Cette détermination peut encore être faite par une autre méthode dont nous allons donner le principe, en suivant les indications de Gay-Lussac.

On traite 3^{gr},98 du peroxyde de manganèse à essayer par un grand excès d'acide chlorhydrique, soit 25 centimètres cubes, et on détermine le titre de l'oxyde par le procédé ordinaire. Il reste en dissolution du chlorure de manganèse et un excès d'acide chlorhydrique.

On apprécie cet excès d'acide chlorhydrique en versant dans la liqueur une dissolution titrée de carbonate de soude; il se forme du carbonate de manganèse qui se redissout tant que la liqueur contient de l'acide chlorhydrique en excès; la saturation est opérée lorsque le précipité de carbonate de manganèse ne se redissout plus. Le volume de dissolution titrée de carbonate de soude qui a été nécessaire pour saturer l'acide fait connaître la quantité d'acide chlorhydrique qui était libre; on la retranche donc des 25 centilitres d'acide employé. Le reste représente la quantité d'acide chlorhydrique qui a servi à attaquer le peroxyde de manganèse et à dissoudre les corps étrangers. Le titre de l'oxyde ayant été déterminé par une expérience préalable, on connaît la quantité d'acide chlorhydrique qui a été employée pour attaquer le peroxyde de manganèse; le reste représente donc la quantité d'acide chlorhydrique consommée par les corps étrangers contenus dans l'oxyde. On néglige dans cette analyse la faible quantité d'acide chlorhydrique qui se dégage avec le chlore pendant la réaction.

Combinaisons acides du manganèse avec l'oxygène.

On connaissait depuis longtemps un composé qui se produit lorsqu'on fait fondre de la potasse avec du peroxyde de manganèse et du nitre; on savait que ce corps communique à l'eau une teinte verte, et que sous l'influence d'une grande quantité de ce liquide, la couleur passe du vert au violet et ensuite au rouge; cette propriété singulière lui avait fait donner le nom de *caméléon minéral*.

MM. Cheillot et Edwards reconnurent la véritable nature de ce corps et démontrèrent qu'il contient un acide particulier, l'acide manganique; plus tard Mitscherlich étudia de la manière la plus complète l'action des alcalis sur le peroxyde de manganèse; il mit hors de doute l'existence de deux acides du manganèse et fit connaître leur composition ainsi que leurs principales propriétés.

Acide manganique. MnO^3 .

L'acide manganique prend naissance lorsqu'on calcine au contact de l'air ou en présence d'un corps oxydant du peroxyde de manganèse avec de la potasse. On forme ainsi du manganate de potasse qui a pour formule: MnO^3, KO .

On n'a pu jusqu'à présent obtenir l'acide manganique isolé; quand on traite un manganate par un acide, l'acide manganique se décompose immédiatement.

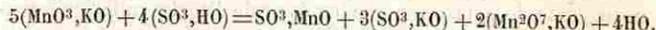
Lorsqu'on dissout dans une petite quantité d'eau le produit de la calcination au contact de l'air, ou mieux dans un courant d'oxygène, d'un mélange de poids égaux de peroxyde de manganèse et de potasse et qu'on abandonne la liqueur à une évaporation lente, on obtient des cristaux verts de manganate de potasse qu'on peut dessécher ensuite sur une brique ou sur une plaque de porcelaine déglourdie.

Le manganate de potasse est d'une grande instabilité: il cède facilement une partie de son oxygène à un grand nombre de corps, et tend à se décomposer en potasse et en sesquioxyde de manganèse: toutes les matières organiques le détruisent; aussi sa dissolution ne doit jamais être filtrée sur du papier. Un excès de potasse donne de la stabilité à ce sel. Soumis à une température rouge, il se décompose en oxygène, en sesquioxyde de manganèse et en potasse: $2(MnO^3, KO) = 2KO + Mn^2O^3 + O^3$.

Le manganate de potasse en présence d'une grande quantité d'eau, se transforme en permanganate de potasse qui est rouge, et laisse déposer de l'hydrate de peroxyde de manganèse: dans cette décomposition, 2 équivalents de potasse deviennent libres: $3(MnO^3, KO) + 3HO = Mn^2O^7, KO + MnO^2, HO + 2(KO, HO)$.

Cette réaction explique le changement de teinte du caméléon minéral, lorsqu'on étend d'eau sa dissolution.

Un acide même très-faible, l'acide carbonique, par exemple, fait passer au rouge la teinte verte du manganate; il se forme du permanganate de potasse qui est rouge, et un sel de protoxyde de manganèse:



Les acides sulfureux, phosphoreux transforment le manganate de potasse en un mélange d'un sel de potasse en d'un sel de protoxyde de manganèse: $MnO^3, KO + 2SO^2 = SO^3, KO + SO^3, MnO$.

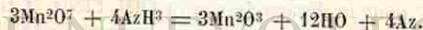
Le manganate de potasse est isomorphe avec le sulfate, le séléniate, le chromate de potasse, et dans les manganates neutres, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 3:1 (Mitscherlich).

Acide permanganique. Mn^2O^7 .

L'acide permanganique est un liquide épais, d'un noir verdâtre, à reflets métalliques, qui paraît pouvoir se solidifier. Il est très-avide d'eau. Sa dissolution est violette; elle se conserve assez bien lorsqu'elle est étendue et à l'abri de toutes poussières.

Lorsqu'on chauffe l'acide permanganique vers 65°, il détone; mais si l'on chauffe modérément, une partie de l'acide se volatilise en produisant des vapeurs violettes. Les matières organiques, telles que le sucre, le papier, etc., en opèrent la décomposition. L'oxygène, l'azote, le chlore, sont sans action sur lui; l'hydrogène, les carbures d'hydrogène, les acides au minimum d'oxydation, le décomposent rapidement.

En présence de l'ammoniaque, l'acide permanganique est décomposé et donne de l'eau, de l'azote et du sesquioxyde de manganèse:



Cet acide forme avec les bases alcalines des sels solubles dans l'eau, dont la dissolution est d'un beau rouge; ces sels sont isomorphes avec les perchlorates.

L'acide permanganique est un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré.

Préparation. — On obtient l'acide permanganique en décomposant le permanganate de baryte par l'acide sulfurique étendu et froid.

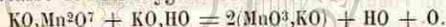
Pour préparer le permanganate de baryte, on peut: 1° calciner de l'azotate de baryte avec du peroxyde de manganèse; 2° traiter une dissolution chaude de permanganate de potasse

par de l'azotate d'argent; il se forme de l'azotate de potasse, et du permanganate d'argent qui est peu soluble dans l'eau froide et qui se dépose en cristaux; ce dernier sel est redissous dans l'eau chaude, et décomposé par le chlorure de baryum qui produit du chlorure d'argent insoluble et du permanganate de baryte soluble.

M. Aschoff prépare l'acide permanganique en faisant tomber du permanganate de potasse en poudre dans de l'acide sulfurique concentré et refroidi à -20° . L'acide permanganique vient nager à la surface du liquide.

Permanganate de potasse. — Le permanganate de potasse peut être obtenu en cristaux volumineux de la plus grande régularité; il est soluble dans 15 à 16 parties d'eau froide; sa dissolution est d'un très-beau rouge, tirant sur le violet; il se décompose dans les mêmes circonstances que l'acide permanganique, en sesquioxyde de manganèse, en potasse et en oxygène. Il produit avec le phosphore et le soufre des mélanges qui détonent par le choc ou par la chaleur.

Si l'on verse de la potasse caustique dans la dissolution du permanganate de potasse, la liqueur, de rose qu'elle était, passe au vert-émeraude; il s'est formé, dans cette circonstance, du manganate de potasse et de l'oxygène est devenu libre :



La dissolution de permanganate de potasse est devenue depuis quelque temps un réactif précieux. On s'en sert : 1^o pour reconnaître des traces d'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce, ou pour constater la présence des composés nitreux dans l'acide azotique; ces composés, de même que l'acide sulfureux, décolorent promptement la dissolution de permanganate de potasse; 2^o pour distinguer les sels de fer au minimum des sels au maximum, qui ne décolorent pas le permanganate, et pour doser le fer (M. Margueritte) 3^o pour le dosage du soufre (MM. Cloëz et Guignet).

M. Tessié du Mothay a proposé récemment l'emploi du permanganate de potasse pour le blanchiment du lin et du chanvre : les toiles sont plongées pendant vingt minutes dans une dissolution faible de ce sel additionnée de sulfate de magnésie, puis exposées à l'air. Le permanganate de potasse oxyde la matière organique colorée de ces toiles, qui de violettes deviennent jaunés, en étant ramené lui-même à l'état d'oxyde; en même temps il s'est formé du sulfate de potasse et de magnésie. Un lavage dans une solution faible d'acide sulfureux, puis à l'eau pure, enlève l'oxyde de manganèse et la magnésie, et laisse les toiles parfaitement blanches.

Préparation. — Le permanganate de potasse prend naissance toutes les fois qu'on soumet le manganate de potasse à l'action

d'un corps oxydant, tel que le nitre, le chlorate de potasse, etc. On peut le préparer en faisant passer un courant d'oxygène sur du manganate de potasse placé dans un tube de porcelaine et chauffé au rouge sombre.

Le procédé suivant permet d'obtenir avec facilité de grandes quantités de permanganate de potasse pur.

On mélange intimement 4 parties de peroxyde de manganèse et 3 parties et demie de chlorate de potasse; on ajoute au mélange 5 parties de potasse caustique dissoute dans une petite quantité d'eau; on fait sécher la masse qu'on pulvérise de nouveau, et qu'on maintient au rouge sombre pendant une heure dans un creuset de terre.

La masse refroidie est traitée à plusieurs reprises par une grande quantité d'eau, et la dissolution ainsi obtenue est abandonnée au repos, et filtrée sur du verre pilé. Il ne reste plus qu'à la concentrer suffisamment pour qu'elle dépose, au bout d'un certain temps, de beaux cristaux de permanganate de potasse. La concentration du permanganate de potasse doit être opérée à une température aussi basse que possible pour éviter la décomposition de ce sel par la chaleur (MM. Wöhler et Grégory).

L'acide permanganique peut former avec la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde d'argent, etc., des sels qui sont colorés en rouge et qui présentent une certaine analogie avec le permanganate de potasse.

Tous ces sels peuvent être obtenus en décomposant le permanganate d'argent par des chlorures métalliques.

Caractères distinctifs des sels de protoxyde de manganèse.

Ces sels sont en général incolores, ou légèrement colorés en rose.

Potasse. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse, en partie soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque; ce précipité exposé à l'air devient brun et ensuite noir; le chloré opère ce changement avec rapidité.

Soude. — Même réaction.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'une partie de l'oxyde, l'autre restant combinée avec le sel ammoniacal qui se forme. Si la dissolution est très-acide, il ne se fait pas de précipité, mais la liqueur brunit bientôt au contact de l'air, et laisse déposer un oxyde brun.

Carbonate de soude ou de potasse. — Précipité blanc légèrement rosé de carbonate de manganèse, inaltérable à l'air; peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Carbonate d'ammoniaque. — Même réaction.

Phosphates alcalins. — Précipité blanc, inaltérable à l'air.

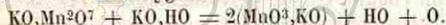
Acide oxalique ou oxalates. — Précipité blanc, cristallin, si les liqueurs sont concentrées; si elles contiennent du chlorhydrate

par de l'azotate d'argent; il se forme de l'azotate de potasse, et du permanganate d'argent qui est peu soluble dans l'eau froide et qui se dépose en cristaux; ce dernier sel est redissous dans l'eau chaude, et décomposé par le chlorure de baryum qui produit du chlorure d'argent insoluble et du permanganate de baryte soluble.

M. Aschoff prépare l'acide permanganique en faisant tomber du permanganate de potasse en poudre dans de l'acide sulfurique concentré et refroidi à -20° . L'acide permanganique vient nager à la surface du liquide.

Permanganate de potasse. — Le permanganate de potasse peut être obtenu en cristaux volumineux de la plus grande régularité; il est soluble dans 15 à 16 parties d'eau froide; sa dissolution est d'un très-beau rouge, tirant sur le violet; il se décompose dans les mêmes circonstances que l'acide permanganique, en sesquioxyde de manganèse, en potasse et en oxygène. Il produit avec le phosphore et le soufre des mélanges qui détonent par le choc ou par la chaleur.

Si l'on verse de la potasse caustique dans la dissolution du permanganate de potasse, la liqueur, de rose qu'elle était, passe au vert-émeraude; il s'est formé, dans cette circonstance, du manganate de potasse et de l'oxygène est devenu libre :



La dissolution de permanganate de potasse est devenue depuis quelque temps un réactif précieux. On s'en sert : 1^o pour reconnaître des traces d'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce, ou pour constater la présence des composés nitreux dans l'acide azotique; ces composés, de même que l'acide sulfureux, décolorent promptement la dissolution de permanganate de potasse; 2^o pour distinguer les sels de fer au minimum des sels au maximum, qui ne décolorent pas le permanganate, et pour doser le fer (M. Margueritte) 3^o pour le dosage du soufre (MM. Cloëz et Guignet).

M. Tessié du Mothay a proposé récemment l'emploi du permanganate de potasse pour le blanchiment du lin et du chanvre : les toiles sont plongées pendant vingt minutes dans une dissolution faible de ce sel additionnée de sulfate de magnésie, puis exposées à l'air. Le permanganate de potasse oxyde la matière organique colorée de ces toiles, qui de violettes deviennent jaunés, en étant ramené lui-même à l'état d'oxyde; en même temps il s'est formé du sulfate de potasse et de magnésie. Un lavage dans une solution faible d'acide sulfureux, puis à l'eau pure, enlève l'oxyde de manganèse et la magnésie, et laisse les toiles parfaitement blanches.

Préparation. — Le permanganate de potasse prend naissance toutes les fois qu'on soumet le manganate de potasse à l'action

d'un corps oxydant, tel que le nitre, le chlorate de potasse, etc. On peut le préparer en faisant passer un courant d'oxygène sur du manganate de potasse placé dans un tube de porcelaine et chauffé au rouge sombre.

Le procédé suivant permet d'obtenir avec facilité de grandes quantités de permanganate de potasse pur.

On mélange intimement 4 parties de peroxyde de manganèse et 3 parties et demie de chlorate de potasse; on ajoute au mélange 5 parties de potasse caustique dissoute dans une petite quantité d'eau; on fait sécher la masse qu'on pulvérise de nouveau, et qu'on maintient au rouge sombre pendant une heure dans un creuset de terre.

La masse refroidie est traitée à plusieurs reprises par une grande quantité d'eau, et la dissolution ainsi obtenue est abandonnée au repos, et filtrée sur du verre pilé. Il ne reste plus qu'à la concentrer suffisamment pour qu'elle dépose, au bout d'un certain temps, de beaux cristaux de permanganate de potasse. La concentration du permanganate de potasse doit être opérée à une température aussi basse que possible pour éviter la décomposition de ce sel par la chaleur (MM. Wöhler et Gregory).

L'acide permanganique peut former avec la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde d'argent, etc., des sels qui sont colorés en rouge et qui présentent une certaine analogie avec le permanganate de potasse.

Tous ces sels peuvent être obtenus en décomposant le permanganate d'argent par des chlorures métalliques.

Caractères distinctifs des sels de protoxyde de manganèse.

Ces sels sont en général incolores, ou légèrement colorés en rose.

Potasse. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse, en partie soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque; ce précipité exposé à l'air devient brun et ensuite noir; le chloré opère ce changement avec rapidité.

Soude. — Même réaction.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'une partie de l'oxyde, l'autre restant combinée avec le sel ammoniacal qui se forme. Si la dissolution est très-acide, il ne se fait pas de précipité, mais la liqueur brunit bientôt au contact de l'air, et laisse déposer un oxyde brun.

Carbonate de soude ou de potasse. — Précipité blanc légèrement rosé de carbonate de manganèse, inaltérable à l'air; peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Carbonate d'ammoniaque. — Même réaction.

Phosphates alcalins. — Précipité blanc, inaltérable à l'air.

Acide oxalique ou oxalates. — Précipité blanc, cristallin, si les liqueurs sont concentrées; si elles contiennent du chlorhydrate

d'ammoniaque, il ne se fait pas de précipité, ou du moins le précipité ne se forme qu'à la longue, et dans ce cas il est coloré.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc rosé, soluble dans les acides.

Cyanoferride de potassium. — Précipité brun, insoluble dans les acides.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité de sulfure de manganèse, couleur de chair. Ce précipité brunit à l'air; il est insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, même en présence des acétates alcalins.

Les substances organiques non volatiles peuvent masquer en partie les réactions des sels de manganèse.

Les sels de protoxyde de manganèse, chauffés au chalumeau avec du borax, donnent un verre qui se colore en violet dans la flamme extérieure et qui se décolore dans la flamme intérieure.

Chauffés avec de l'azotate de potasse et de la potasse, les sels de manganèse donnent du manganate de potasse qui colore l'eau en vert, forme une liqueur rose avec les acides étendus, et se décolore rapidement par le contact de l'acide sulfureux ou des matières organiques, comme le sucre, le papier, etc. Ce dernier caractère est le plus important, et sert à distinguer le manganèse de tous les autres métaux.

Protochlorure de manganèse. MnCl.

On l'obtient en traitant le bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique, il se dégage du chlore et l'on obtient pour résidu du protochlorure de manganèse en soumettant la liqueur à l'évaporation. Pour l'obtenir pur et privé du sesquichlorure de fer qu'il contient presque toujours, on fait bouillir sa dissolution avec du carbonate de manganèse.

Le protochlorure de manganèse cristallisé est rose, il contient 4 équivalents d'eau qu'on peut lui faire perdre par la chaleur. Chauffé au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène et du chlore se dégage.

Sulfate de manganèse.

Le sulfate de manganèse se prépare en chauffant du peroxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique; la moitié de l'oxygène de cet oxyde se dégage.

Le sulfate de manganèse cristallise avec 7 équivalents d'eau au dessous de + 6°, et avec une quantité moindre aux températures supérieures: ainsi, entre 7 et 20°, il cristallise avec 5 équivalents d'eau.

Carbonate de manganèse.

Ce sel existe dans la nature, cristallisé sous forme de rhombôïdes, mais il est presque toujours accompagné d'une certaine quan-

tité de carbonates de fer et de chaux, avec lesquels il est isomorphe.

On prépare artificiellement le carbonate de manganèse en versant du carbonate de soude dans la dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse.

C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, et qui, sous l'influence de la chaleur, perd de l'acide carbonique et laisse de l'oxyde salin.

FER.

Équiv. = 28.

Le fer est considéré comme le plus important de tous les métaux. Il est très-abondamment répandu dans la nature. On ne le trouve cependant à l'état métallique que dans les pierres météoriques, encore y est-il allié au nickel, au cobalt et au chrome.

Les principaux composés du fer que l'on rencontre sont les oxydes, le sulfure, et le carbonate.

Le fer du commerce n'est jamais pur; il contient toujours des traces de carbone, de silicium, de soufre, et quelquefois de phosphore.

Comme on observe quelques différences entre les propriétés du fer pur et celles du fer du commerce, nous examinerons séparément le fer sous ces deux états.

Fer pur.

Pour obtenir le fer dans un état de pureté absolue, on peut réduire un de ses oxydes par l'hydrogène sec sous l'influence de la chaleur.

La température à laquelle s'opère la réduction exerce une grande influence sur les propriétés du métal. Si cette réduction s'est faite au rouge vif, le fer est d'un blanc d'argent; il est agrégé, possède l'éclat métallique et présente la plupart des propriétés physiques des fers de première qualité du commerce, il est seulement un peu plus difficile à fondre.

Si l'on réduit le peroxyde de fer pur par l'hydrogène, à la température d'une flamme de lampe à l'alcool, on obtient le fer sous la forme d'une poudre noire excessivement poreuse, qui s'enflamme à la température ordinaire, dès qu'on la projette dans l'air; dans cet état le fer porte le nom de *fer pyrophorique de Magnus*.

L'inflammabilité du fer est encore augmentée lorsqu'on interpose entre ses molécules un corps poreux qui les divise: ainsi, le fer réduit en présence d'un corps réfractaire, tel que l'alumine, s'enflamme au contact de l'air, et peut d'ailleurs supporter l'action d'une température élevée sans cesser d'être pyrophorique.

On prépare dans les laboratoires le fer pyrophorique de Magnus en précipitant par un excès d'ammoniaque la dissolution d'un sel de fer au maximum, mêlée d'un peu d'alun; il se forme ainsi un mélange d'hydrate de sesquioxyde de fer et d'alumine, qui est lavé, séché et pulvérisé. La poudre est introduite, sous le poids de 2 ou 3 décigrammes, dans une ampoule de verre qui communique avec un appareil à hydrogène sec. On chauffe légèrement l'ampoule avec une lampe à alcool; lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau, on laisse refroidir le métal dans le courant d'hydrogène et l'on ferme ensuite l'ampoule à la lampe.

Lorsqu'on casse l'ampoule, et qu'on projette le fer dans l'air, le métal s'y enflamme avec éclat.

Pour préparer du fer pur en quantité un peu notable, on fond au feu de forge, dans un creuset réfractaire et luté avec de l'argile, du fil de fer très-fin avec le quart de son poids d'oxyde de fer; le mélange doit être recouvert de verre pulvérisé: l'oxygène de l'oxyde de fer brûle le charbon contenu dans le fer du commerce, et oxyde le silicium et le phosphore qui passent dans le verre à l'état de phosphates et de silicates alcalins. On obtient ainsi un culot de fer d'un blanc d'argent.

On prépare du fer très-pur, en beaux cristaux cubiques, en réduisant, sous l'influence d'une température élevée, le protochlorure de fer par l'hydrogène. La réduction des chlorures par l'hydrogène peut être appliquée à la préparation de plusieurs métaux purs (M. Péligot).

Fer du commerce.

Le fer du commerce est d'un gris bleuâtre, malléable, ductile: c'est le plus tenace de tous les métaux; un fil de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous un poids de 250 kilogrammes; lorsqu'il est poli, il possède beaucoup d'éclat; il a une saveur et une odeur très-faibles; il devient cassant par l'écroutissage; on lui rend sa ténacité en le faisant *recuire*.

Le fer est naturellement grenu, et de qualité d'autant meilleure que le grain est plus fin et plus brillant; il devient nerveux par le martelage; la cassure d'un bon fer présente un nerf tordu, fin et brillant; si on le martèle à froid dans le sens de sa longueur, ou si on le trempe, il redevient grenu. Le fer poli présente souvent des taches brunes qui portent le nom de *pailles*, et qui sont dues à l'interposition de scories ou d'oxyde de fer.

Les fers du commerce se partagent en *fers forts*, qui se laissent forger et courber à froid ou à chaud, et en *fers rouverains*, qui cassent à froid ou à une température plus ou moins élevée: ces deux espèces principales de fer comprennent plusieurs variétés; ainsi les fers rouverains se divisent en deux catégories: 1° les

fers mêtis, qui cassent à chaud; ils doivent cette propriété à une certaine quantité de soufre ou d'arsenic: la plus faible proportion de soufre suffit pour rendre le fer insoudable; 2° les *fers tendres*, qui contiennent une certaine proportion de phosphore, et qui cassent à froid: leur cassure est à gros grains brillants.

Les fers rouverains, qui cassent à froid et à chaud, ne peuvent être appliqués à aucun usage.

Le fer fondu qui se refroidit lentement cristallise en cubes ou en octaèdres. Le fer peut même cristalliser sans perdre l'état solide: cette propriété exerce une grande influence sur sa ténacité. Lorsqu'on soumet en effet pendant un certain temps du fer nerveux à des vibrations fréquentes, il s'établit dans la masse un mouvement moléculaire qui détermine la cristallisation du métal. Il n'est pas rare de voir une barre de fer de très-bonne qualité se transformer lentement, sous l'influence de vibrations souvent répétées, en fer cristallisé à grandes facettes: elle devient alors cassante et perd une grande partie de sa ténacité.

Cette cristallisation s'observe fréquemment dans le fer qui entre dans la construction des ponts suspendus ou dans les essieux de voitures et de locomotives. Pour rendre au fer sa texture nerveuse et sa ténacité, il faut le marteler et le forger. Dans les constructions exposées à des vibrations dues au passage fréquent des voitures, on trouve souvent des clous qui sont devenus très-cassants et dont la texture est cristalline. On produit en quelques heures un changement semblable dans les barres de fer que l'on maintient à une température rouge dans un four à recuire, et qu'on laisse refroidir sans les marteler.

La densité du fer fondu est de 7,4; elle devient de 7,9 par le martelage.

Le fer entre en fusion à la plus forte chaleur d'un feu de forge, c'est-à-dire à une température que l'on évalue à 1550° du thermomètre à air.

Le fer possède une propriété dont les arts tirent un grand parti: il se ramollit à une température qui est bien inférieure à son point de fusion: dans cet état on peut lui donner, par le martelage, toutes les formes qu'exige l'industrie. Il se soude à lui-même sans l'intermédiaire d'un autre métal, et la partie soudée est aussi solide que le reste de la barre, dont on ne peut plus la distinguer.

Le fer est éminemment magnétique.

Le fer pur, que l'on nomme *fer doux*, est attiré par l'aimant: il se comporte comme un aimant lorsqu'il est en contact avec un aimant ou même à une très-petite distance; mais il perd immédiatement cette propriété lorsqu'il n'est plus en contact avec l'aimant.

Les fers carburés, tels que l'acier et la fonte, ne perdent pas leurs propriétés magnétiques lorsque l'action de l'aimant a cessé.

A la température du rouge-blanc, le fer n'exerce plus aucune action sur les aimants.

Le fer peut s'unir directement avec tous les métalloïdes, excepté avec l'azote.

Le fer peut se conserver indéfiniment à la température ordinaire dans l'oxygène et l'air secs : chauffé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène et se recouvre d'une pellicule d'oxyde très-mince qui présente le phénomène des anneaux colorés ; les diverses couleurs apparaissent dans le même ordre et aux mêmes températures que pour l'acier.

Au rouge, le fer s'oxyde rapidement et produit de l'oxyde magnétique. A la chaleur blanche, le fer brûle en lançant des étincelles. Si l'on introduit dans un flacon contenant de l'oxygène du fer préalablement chauffé au rouge en un de ses points, il brûle dans ce gaz avec éclat.

Le fer exposé à l'air humide se recouvre d'une couche d'oxyde de fer hydraté, qui porte le nom de *rouille*. Dès qu'il s'est produit à la surface du fer une tache de rouille, le métal s'oxyde avec rapidité. On admet qu'il se forme un élément de pile dont la rouille est le pôle négatif et le fer le pôle positif ; le faible courant électrique ainsi produit décompose l'eau dont la rouille est imbibée, et le fer s'oxyde complètement. Nous avons déjà parlé de cette altération du fer au commencement de ce livre (voir page 6).

On préserve le fer de l'oxydation en le recouvrant d'une couche de matière grasse ou de vernis. On peut aussi empêcher le fer de s'oxyder en le maintenant plongé dans une eau qui contient en dissolution des alcalis ou des sels alcalins, tels que de la potasse, de la soude, de la chaux, des carbonates alcalins, du borax, etc. Le fer conserve son poli dans une eau qui contient 1/500 de son poids de carbonate de potasse ou de carbonate de soude.

Pour préserver le fer de l'oxydation, on le recouvre souvent d'une couche de zinc : on le désigne sous le nom de *fer galvanisé*, ou encore d'une couche d'étain ; on obtient alors le *fer-blanc* (voir même volume, pages 6 et 7).

Lorsque le fer est porté au rouge, il décompose la vapeur d'eau, et donne naissance à des cristaux noirs et brillants d'oxyde de fer magnétique : $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$. Cette réaction a été décrite à propos de la préparation de l'hydrogène.

Quand on fait agir sur le fer de l'acide azotique étendu et froid, il arrive souvent que le métal entre en dissolution sans dégagement de gaz. Dans ces conditions, l'eau est décomposée, et son hydrogène réduit une partie de l'acide azotique à l'état d'ammoniaque ; on obtient alors de l'azotate de fer et de l'azotate d'ammoniaque.

Si l'acide azotique est moyennement concentré, il oxyde le fer

avec une grande énergie, dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et produit de l'azotate de sesquioxyde de fer.

Le fer, mis en contact avec de l'acide azotique fumant, n'est plus attaqué, même quand on enlève l'acide fumant, et qu'on le remplace par de l'acide ordinaire : on dit alors qu'il est devenu *passif*. Mais le fer passif se dissout avec vivacité quand on élève la température, ou qu'on touche le métal avec une tige de cuivre qu'on retire presque aussitôt. On peut donc distinguer deux états particuliers dans le fer : l'un *actif*, dans lequel le métal est attaqué par les acides, l'autre *passif*, dans lequel le fer est devenu inattaquable par les acides (Schoenbein).

On a pu faire un élément de pile avec le fer passif fonctionnant comme corps électro-négatif, et le fer actif fonctionnant comme corps électro-positif (Poggendorff).

Oxydes de fer.

Le fer se combine avec l'oxygène dans les proportions suivantes :

Protoxyde.....	FeO ;
Sesquioxyde ou peroxyde.....	Fe ² O ³ ;
Oxyde magnétique.....	Fe ³ O ⁴ = Fe ² O ³ , FeO ;
Acide ferrique.....	FeO ³ .

Protoxyde de fer. FeO

Équiv. = 36.

Le protoxyde de fer est la base de tous les sels de fer au minimum. Il existe dans la nature en combinaison avec un grand nombre d'acides : uni au sesquioxyde de fer, il constitue l'oxyde de fer magnétique ; on ne le rencontre jamais à l'état isolé.

On prépare le protoxyde de fer anhydre, en faisant passer le mélange gazeux (CO² + CO) qui résulte de la décomposition de l'acide oxalique par l'acide sulfurique sur du sesquioxyde de fer chauffé au rouge sombre.

On peut encore l'obtenir en faisant passer un courant d'hydrogène (1 à 3 équivalents) et de vapeur d'eau (1 équivalent) sur du sesquioxyde de fer. L'hydrogène seul réduirait le sesquioxyde et produirait du fer métallique ; la vapeur d'eau oxyderait au contraire le fer et l'amènerait à l'état d'oxyde. Ces deux corps, en agissant simultanément, ramènent le sesquioxyde à l'état de protoxyde.

Ainsi préparé, le protoxyde de fer constitue une poudre très-peu magnétique, ce qui le distingue du fer et de l'oxyde magnétique, Fe²O³ ; de plus, il est facilement combustible : quand on le chauffe, il se transforme alors en oxyde magnétique ; enfin il se dissout dans l'acide azotique avec dégagement de vapeurs nitreuses (Debray).

Cet oxyde se précipite à l'état d'hydrate lorsqu'on traite un sel de protoxyde de fer par la potasse ou la soude; il est dans ce cas d'un blanc légèrement verdâtre; exposé à l'air, il absorbe rapidement l'oxygène, et passe d'abord à l'état d'hydrate d'oxyde magnétique qui est d'un vert foncé et forme ensuite de l'hydrate de sesquioxyc de fer de couleur jaune-brun. Le chlore produit instantanément cette transformation.

Le protoxyde de fer est soluble dans l'ammoniaque; cette dissolution, exposée à l'air, laisse déposer du peroxyde de fer.

L'hydrate de protoxyde de fer que l'on fait bouillir dans une liqueur alcaline devient noir, l'eau est décomposée, et il se dégage de l'hydrogène; le protoxyde de fer passe alors en partie à l'état d'oxyde magnétique. Une transformation semblable a lieu lorsqu'on dessèche de l'hydrate de protoxyde de fer.

Le protoxyde de fer est une base énergique qui souvent sature complètement les acides les plus forts. Ses sels présentent une légère coloration verte.

Sesquioxyc de fer. Fe_2O_3 .

Equiv. = 80.

Cet oxyde se trouve en abondance dans la nature à l'état anhydre et à l'état hydraté. Le sesquioxyc anhydre, lorsqu'il est cristallisé en rhomboèdres brillants, constitue le *fer oligiste*; en masses amorphes, il constitue l'*hématite rouge* ou *sanguine*. Le sesquioxyc hydraté, ordinairement amorphe, est désigné sous les noms d'*hématite brune* ou de *limonite*.

Ces différents composés peuvent être obtenus artificiellement. On peut préparer le sesquioxyc de fer anhydre par plusieurs méthodes; sa couleur et quelques-unes de ses autres propriétés varient avec son mode de préparation.

Le sulfate de protoxyde de fer soumis à la calcination laisse pour résidu un oxyde pulvérulent d'un beau rouge, qui porte le nom de *colcothar*: $2(\text{SO}_3, \text{FeO}) = \text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Nous avons indiqué déjà cette réaction, en parlant de la fabrication de l'acide sulfurique de Nordhausen. Ce colcothar sert à polir les métaux et les glaces; il est aussi employé en peinture à cause de sa belle couleur rouge.

Le sulfate de protoxyde de fer calciné au rouge avec trois fois son poids de sel marin donne un oxyde de fer cristallisé en petites paillettes d'un violet foncé presque noires, semblables aux cristaux d'oxyde de fer que l'on trouve dans les cratères des volcans. Ces cristaux, débarrassés par un lavage à l'eau chaude du sulfate de soude qui les souille, présentent une grande dureté: ils sont employés pour affiler les rasoirs.

L'azotate de peroxyde de fer calciné au rouge vif laisse un résidu d'oxyde de fer qui est presque noir.

Sous ces différents états, le peroxyde de fer présente toujours la même composition.

Lorsqu'on chauffe le peroxyde de fer à la température du rouge blanc, il dégage de l'oxygène et se transforme en oxyde magnétique: on comprend d'après cela qu'il ne se forme jamais de peroxyde de fer lorsque le fer brûle dans l'oxygène, puisqu'à la température produite par cette combustion, l'oxyde magnétique est le seul oxyde de fer qui puisse exister.

On obtient le peroxyde de fer hydraté, soit en exposant à l'air de la tournure de fer humide, soit en précipitant par l'ammoniaque un sel de sesquioxyc de fer. Il se forme un précipité couleur de rouille dont la composition est $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$, comme celle de l'oxyde naturel.

Cet hydrate est très-soluble dans les acides, mais si on le calcine, il perd son eau et n'est plus alors attaqué que par les acides les plus énergiques.

Le sesquioxyc de fer est un oxyde indifférent comme l'alumine, et peut jouer le rôle d'acide en présence des bases énergiques.

On obtient un sesquioxyc de fer très-soluble dans l'eau, quand on chauffe une solution étendue d'acétate de sesquioxyc de fer ou encore de sesquichlorure de fer. La plus petite quantité d'un sel alcalin, ajoutée à la solution, précipite de l'hydrate de sesquioxyc de fer ordinaire.

Oxyde de fer magnétique. $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}$.

Equiv. = 116.

L'oxyde magnétique ou *Pierre d'aimant* se trouve dans la nature cristallisé en octaèdres réguliers doués de l'éclat métallique; on le rencontre dans les terrains anciens, ordinairement en masses compactes, notamment à Taberg, en Suède, où il forme des montagnes entières.

On peut obtenir artificiellement cet oxyde anhydre en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge, ou en faisant brûler du fer dans l'oxygène. Sa poussière est noire, elle est attirable à l'aimant.

On prépare l'hydrate d'oxyde magnétique en précipitant par l'ammoniaque un mélange à équivalents égaux de sulfates de protoxyde et de sesquioxyc de fer. Mais alors il est indispensable de verser le mélange des sels dans l'ammoniaque; car, en faisant l'inverse, comme il existe une différence entre l'affinité du protoxyde et celle du peroxyde de fer pour les acides, le sel de fer au maximum se décomposerait complètement avant que le sel au minimum éprouvât aucune décomposition; on aurait alors un mélange et non une combinaison des deux oxydes.

L'hydrate d'oxyde magnétique est d'un vert très-foncé: par la

dessiccation, il se réduit en une poudre noire, attirable à l'aimant. Soumis à une température élevée, l'oxyde magnétique fond sans décomposition.

L'oxyde magnétique doit être considéré comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde de fer; il correspond à l'oxyde rouge de manganèse, Mn^2O^3, MnO . On connaît, du reste, plusieurs oxydes doubles qui correspondent à l'oxyde magnétique et qui sont formés par la combinaison d'un protoxyde et d'un sesquioxyde.

Lorsqu'on frappe avec un marteau un morceau de fer que l'on a fait rougir pendant un certain temps, on en détache un oxyde noir qui porte le nom de *butitures de fer*; cet oxyde est, comme l'oxyde magnétique, formé par la combinaison du sesquioxyde de fer avec le protoxyde.

Le protoxyde de fer se combine avec l'alumine et le sesquioxyde de fer équivalent à équivalent et donne des composés isomorphes de l'oxyde magnétique de fer.

On obtient de même des corps isomorphes de cet oxyde en combinant un équivalent de sesquioxyde de fer avec un équivalent de magnésie, d'oxyde de zinc ou de protoxyde de manganèse.

Acide ferrique. FeO^3 .

Equiv. = 52.

On a cru pendant longtemps que le fer, en se combinant avec l'oxygène, ne pouvait former que des oxydes basiques; mais on a découvert une combinaison de fer et d'oxygène plus oxygénée que le sesquioxyde, et qui a été nommée *acide ferrique* (1).

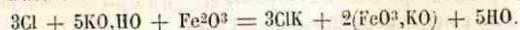
L'acide ferrique n'est pas connu à l'état de liberté; il n'existe qu'en combinaison avec les bases et forme des sels qui sont représentés d'une manière générale par la formule FeO^3, MO .

Lorsqu'on cherche à isoler l'acide ferrique en traitant un ferrate par un acide, on le transforme en oxygène et en sesquioxyde de fer: $2FeO^3 = Fe^2O^3 + O^2$.

C'est en déterminant le poids du sesquioxyde de fer qui se dépose et la quantité d'oxygène qui se dégage lorsqu'on traite un ferrate par un acide, que l'on a pu fixer la composition de l'acide ferrique.

Le ferrate de potasse s'obtient par voie sèche ou par voie humide:

- 1° En chauffant au rouge blanc du fer avec du nitre;
- 2° En calcinant du fer avec du peroxyde de potassium;
- 3° En faisant passer un courant de chlore dans une dissolution très-concentrée de potasse qui tient en suspension du peroxyde de fer hydraté:



(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques*.

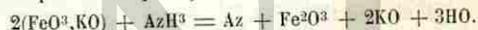
Le ferrate de potasse est très-soluble dans l'eau; sa dissolution est d'un très-beau rouge. Un excès d'alcali le précipite, sans l'altérer, sous la forme de flocons noirs; aussi, dans la préparation précédente, on ajoute de temps en temps des fragments de potasse, afin de déterminer la précipitation du ferrate de potasse qu'on recueille et qu'on dessèche sur de la porcelaine déglacée.

Ce sel est d'une grande instabilité; il est décomposé en potasse, en sesquioxyde de fer et en oxygène, par une simple évaporation dans le vide, par une légère chaleur, par la présence des corps divisés ou de matières organiques, par l'action des acides même les plus faibles.

Les alcalis et les hypochlorites donnent de la fixité au ferrate de potasse.

Le ferrate de soude est soluble dans l'eau, et présente de l'analogie avec le ferrate de potasse.

On ne connaît pas de combinaison d'acide ferrique et d'ammoniaque; les ferrates solubles sont décomposés par l'ammoniaque; il se dégage de l'azote, et l'hydrogène de l'ammoniaque transforme l'acide ferrique en sesquioxyde de fer:



On peut obtenir par double décomposition des ferrates de baryte, de strontiane, de chaux, etc. Ces sels sont insolubles et colorés en rouge vil.

Les propriétés de l'acide ferrique et des ferrates présentent donc les plus grandes analogies avec celles de l'acide manganique et des manganates, et la découverte de l'acide ferrique a établi une analogie de plus entre le fer et le manganèse.

CARACTÈRES DES SELS DE FER

Sels de protoxyde.

Avant de donner les caractères des sels de fer au minimum, nous dirons comment on peut obtenir ces sels dans un état de pureté absolue.

Le meilleur procédé de préparation d'un sel de fer au minimum pur consiste à introduire du fil de fer dans un flacon portant un bouchon percé, dans lequel s'engage un tube de verre effilé; on verse dans le flacon de l'acide sulfurique étendu, en ayant soin de laisser le fer en excès; il se forme alors du sulfate de protoxyde de fer et il se dégage de l'hydrogène:



Il faut remplir presque entièrement le flacon d'eau acidulée, et, lorsqu'on emploie la dissolution du sel de fer, avoir le soin de la remplacer par de l'eau distillée et bouillie; sans ces précautions,

dessiccation, il se réduit en une poudre noire, attirable à l'aimant. Soumis à une température élevée, l'oxyde magnétique fond sans décomposition.

L'oxyde magnétique doit être considéré comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde de fer; il correspond à l'oxyde rouge de manganèse, Mn^2O^3, MnO . On connaît, du reste, plusieurs oxydes doubles qui correspondent à l'oxyde magnétique et qui sont formés par la combinaison d'un protoxyde et d'un sesquioxyde.

Lorsqu'on frappe avec un marteau un morceau de fer que l'on a fait rougir pendant un certain temps, on en détache un oxyde noir qui porte le nom de *butitures de fer*; cet oxyde est, comme l'oxyde magnétique, formé par la combinaison du sesquioxyde de fer avec le protoxyde.

Le protoxyde de fer se combine avec l'alumine et le sesquioxyde de fer équivalent à équivalent et donne des composés isomorphes de l'oxyde magnétique de fer.

On obtient de même des corps isomorphes de cet oxyde en combinant un équivalent de sesquioxyde de fer avec un équivalent de magnésie, d'oxyde de zinc ou de protoxyde de manganèse.

Acide ferrique. FeO^3 .

Equiv. = 52.

On a cru pendant longtemps que le fer, en se combinant avec l'oxygène, ne pouvait former que des oxydes basiques; mais on a découvert une combinaison de fer et d'oxygène plus oxygénée que le sesquioxyde, et qui a été nommée *acide ferrique* (1).

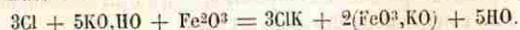
L'acide ferrique n'est pas connu à l'état de liberté; il n'existe qu'en combinaison avec les bases et forme des sels qui sont représentés d'une manière générale par la formule FeO^3, MO .

Lorsqu'on cherche à isoler l'acide ferrique en traitant un ferrate par un acide, on le transforme en oxygène et en sesquioxyde de fer: $2FeO^3 = Fe^2O^3 + O^2$.

C'est en déterminant le poids du sesquioxyde de fer qui se dépose et la quantité d'oxygène qui se dégage lorsqu'on traite un ferrate par un acide, que l'on a pu fixer la composition de l'acide ferrique.

Le ferrate de potasse s'obtient par voie sèche ou par voie humide:

- 1° En chauffant au rouge blanc du fer avec du nitre;
- 2° En calcinant du fer avec du peroxyde de potassium;
- 3° En faisant passer un courant de chlore dans une dissolution très-concentrée de potasse qui tient en suspension du peroxyde de fer hydraté:



(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques*.

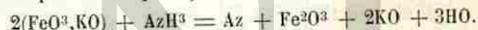
Le ferrate de potasse est très-soluble dans l'eau; sa dissolution est d'un très-beau rouge. Un excès d'alcali le précipite, sans l'altérer, sous la forme de flocons noirs; aussi, dans la préparation précédente, on ajoute de temps en temps des fragments de potasse, afin de déterminer la précipitation du ferrate de potasse qu'on recueille et qu'on dessèche sur de la porcelaine déglacée.

Ce sel est d'une grande instabilité; il est décomposé en potasse, en sesquioxyde de fer et en oxygène, par une simple évaporation dans le vide, par une légère chaleur, par la présence des corps divisés ou de matières organiques, par l'action des acides même les plus faibles.

Les alcalis et les hypochlorites donnent de la fixité au ferrate de potasse.

Le ferrate de soude est soluble dans l'eau, et présente de l'analogie avec le ferrate de potasse.

On ne connaît pas de combinaison d'acide ferrique et d'ammoniaque; les ferrates solubles sont décomposés par l'ammoniaque; il se dégage de l'azote, et l'hydrogène de l'ammoniaque transforme l'acide ferrique en sesquioxyde de fer:



On peut obtenir par double décomposition des ferrates de baryte, de strontiane, de chaux, etc. Ces sels sont insolubles et colorés en rouge vil.

Les propriétés de l'acide ferrique et des ferrates présentent donc les plus grandes analogies avec celles de l'acide manganique et des manganates, et la découverte de l'acide ferrique a établi une analogie de plus entre le fer et le manganèse.

CARACTÈRES DES SELS DE FER

Sels de protoxyde.

Avant de donner les caractères des sels de fer au minimum, nous dirons comment on peut obtenir ces sels dans un état de pureté absolue.

Le meilleur procédé de préparation d'un sel de fer au minimum pur consiste à introduire du fil de fer dans un flacon portant un bouchon percé, dans lequel s'engage un tube de verre effilé; on verse dans le flacon de l'acide sulfurique étendu, en ayant soin de laisser le fer en excès; il se forme alors du sulfate de protoxyde de fer et il se dégage de l'hydrogène:



Il faut remplir presque entièrement le flacon d'eau acidulée, et, lorsqu'on emploie la dissolution du sel de fer, avoir le soin de la remplacer par de l'eau distillée et bouillie; sans ces précautions,

le sel absorberait de l'oxygène et serait mélangé à du sulfate de peroxyde de fer qui compliquerait les réactions. Du reste, lorsque le sulfate de protoxyde de fer s'est peroxydé, on le ramène facilement au minimum en faisant passer dans la dissolution un excès d'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le dépôt de soufre qui s'est formé, et on chasse l'excès de gaz par l'ébullition.

Les sels de protoxyde de fer ont une saveur astringente et métallique. Lorsqu'ils sont hydratés, leur couleur est en général verdâtre, comme celle de leurs dissolutions; mais ils deviennent presque blancs quand on les déshydrate par l'action de la chaleur.

Ils ont une grande tendance à s'oxyder à l'air, et leurs dissolutions laissent déposer un précipité ocreux de sous-sel de peroxyde de fer. L'acide nitrique, les convertit, déjà à froid, en sels de sesquioxyde, et les colore en brun.

La chaleur rouge les décompose.

Potasse. — Précipité blanc, verdâtre, soluble dans un excès de réactif, se transformant à l'air, d'abord en hydrate vert d'oxyde magnétique, et ensuite en hydrate de sesquioxyde de fer qui est rouge-brun.

Soude. — Même réaction.

Ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque. La liqueur exposée à l'air se trouble, et laisse déposer un précipité jaune. La présence des sels ammoniacaux empêche la précipitation.

Carbonates alcalins, phosphates alcalins. — Précipité blanc verdissant à l'air. Le carbonate de baryte n'agit pas à froid sur les solutions des sels de protoxyde de fer soustraites à l'action de l'air.

Cyanure de potassium. — Précipité rouge-brun, soluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc bleuâtre, devenant bleu à l'air à la longue, et immédiatement sous l'influence du chlore.

Cyanoferride de potassium. Précipité bleu.

Tannin. — Il ne se forme pas d'abord de précipité; la liqueur exposée à l'air devient d'un bleu noirâtre.

Acide sulfhydrique. — Ne précipite pas les solutions acides des sels de protoxyde de fer.

Sulfhydrate d'ammoniaque et sulfures solubles. — Précipité noir de protosulfure, insoluble dans un excès de réactif.

Permanganate de potasse. — La dissolution de ce sel se décolore instantanément et le sel de protoxyde de fer se transforme en sel de fer au maximum.

Succinate et benzoate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Chlorure d'or. — Précipité d'or métallique

Sels de sesquioxyde de fer.

Les sels de sesquioxyde de fer neutres sont d'une couleur jaune ou jaune rougeâtre. Leur dissolution rougit toujours la teinture de de tournesol.

Une forte chaleur décompose les sels de sesquioxyde.

Potasse. — Précipité brun d'hydrate de sesquioxyde de fer, insoluble dans un excès de réactif.

Soude, ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates alcalins neutres, bicarbonates. — Précipité d'hydrate de sesquioxyde, accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Le carbonate de baryte précipite complètement, même à froid, les sels de fer au maximum, ce qui permet de séparer le fer du manganèse.

Cyanure de potassium. — Précipité rouge-brun, soluble dans un excès de réactif.

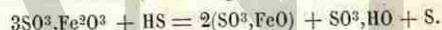
Cyanoferrure de potassium. — Précipité de bleu de Prusse.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité, légère coloration en brun verdâtre.

Sulfocyanure de potassium. — Coloration d'un rouge intense; ce réactif permet de découvrir les plus faibles traces d'un sel de fer au maximum.

Tannin. — Précipité d'un noir bleuâtre (encre).

Acide sulfhydrique. — Précipité blanc laiteux de soufre; le sel est ramené au minimum, et la liqueur devient acide :



Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir. Si la quantité de sel de fer est très-faible et le sulfhydrate en excès, la liqueur se colore d'abord en vert, et laisse déposer le sulfure de fer au bout de quelque temps.

Succinate et benzoate d'ammoniaque. — Précipité brun.

La présence des matières organiques, telles que l'albumine, l'acide tartrique, empêche souvent la précipitation des sels de fer par les différents réactifs et même par le sulfhydrate d'ammoniaque; pour reconnaître alors le fer, on détruit les matières organiques par une calcination au contact de l'air; et on redissout dans l'acide chlorhydrique le résidu qui consiste en oxyde de fer.

Chlorures de fer.

Il existe deux chlorures de fer; tous deux sont volatils.

Le *protochlorure* FeCl s'obtient à l'état anhydre en faisant passer du gaz chlorhydrique sec sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Il se dépose dans les parties froides du tube en écailles blanches nacrées.

Le *protochlorure hydraté* se prépare en dissolvant le fer dans

l'acide chlorhydrique et évaporant la dissolution. On obtient des prismes obliques à base rhombe d'un vert bleuâtre qui ont pour formule $\text{FeCl} + 4\text{HO}$.

Le *perchlorure* de fer anhydre Fe^2Cl^3 se prépare en faisant arriver un excès de chlore sur du fer chauffé au rouge; on l'obtient ainsi sous forme de belles paillettes d'un rouge foncé. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se sublime un peu au-dessus de 100° . Chauffé dans un courant d'oxygène, il se transforme en sesquioxyde de fer avec dégagement de chlore; dans un courant de vapeur d'eau, il donne de l'acide chlorhydrique et du sesquioxyde de fer cristallisé.

Le sesquichlorure hydraté s'obtient en traitant le fer par l'eau régale, ou en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de protochlorure de fer. Par évaporation de la dissolution concentrée, il se dépose des cristaux jaune orangé qui ont pour composition $\text{Fe}^2\text{Cl}^3 + 12\text{HO}$.

La solution de ce dernier chlorure est employée avec succès en médecine contre les hémorrhagies et comme caustique dans les maladies de la gorge.

Cyanures de fer. — Cyanoferrures. — Cyanoferrides. — Bleu de Prusse.

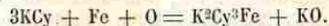
Les cyanures de fer correspondent aux oxydes de fer; ils sont représentés par les formules suivantes :

Protocyanure FeCy . — Sesquicyanure Fe^2Cy^3 . — Cyanure magnétique $\text{Fe}^3\text{Cy}^4 = \text{FeCy}, \text{Fe}^2\text{Cy}^3$ (Pelouze).

Cyanoferrure de potassium. $\text{K}^2\text{Cy}^3\text{Fe} + 3\text{HO}$.

Le protocyanure de fer se combine avec le cyanure de potassium, et forme un sel jaune que l'on nomme *cyanoferrure de potassium*, ou *ferrocyanure de potassium*, et qui a pour formule $\text{K}^2\text{Cy}^3\text{Fe} + 3\text{HO} = 2\text{KCy}, \text{FeCy} + 3\text{HO}$.

Ce sel, appelé souvent *prussiate de potasse*, est employé en grandes quantités dans l'industrie. On le prépare en chauffant, en présence du fer, un mélange de carbonate de potasse et de matières animales; il se forme, aux dépens de l'azote et du carbone contenus dans ces matières, du cyanogène qui se combine à la potasse et donne du cyanure de potassium, lequel au contact du fer et de l'oxygène de l'air produit de la potasse et du cyanoferrure de potassium :



On lessive la masse, et on obtient des cristaux de cyanoferrure de potassium par l'évaporation des eaux de lavage.

On prépare aussi en grand le prussiate de potasse en chauffant du charbon chargé d'une dissolution de carbonate de potasse

dans un courant d'azote qu'on se procure en faisant passer de l'air atmosphérique sur du coke incandescent qui le dépouille de son oxygène; le charbon se combine avec l'azote sous l'influence de la potasse et donne du cyanure de potassium; on chauffe ensuite ce dernier produit avec de l'eau et du carbonate de fer natif qui se trouve abondamment dans certaines localités; on obtient ainsi une dissolution de cyanoferrure de potassium.

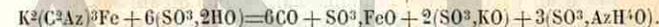
Le cyanoferrure de potassium cristallise en octaèdres droits à base carrée de couleur jaune-citron. Il est soluble dans 12 fois son poids d'eau froide et dans 4 fois son poids d'eau bouillante.

Chauffé à 100° , il perd ses 3 équivalents d'eau et devient blanc; au rouge sombre, il dégage de l'azote et laisse un résidu formé de cyanure de potassium et de carbure de fer.

Chauffé avec un corps oxydant comme le bioxyde de manganèse, il se forme du sesquioxyde de fer et du cyanate de potasse.

Le chlore le décompose en chlorure de potassium et cyanoferride.

L'acide sulfurique concentré le décompose en donnant de l'oxyde de carbone et des sulfates de potasse, de fer et d'ammoniaque :



Le cyanoferrure de potassium a tout d'abord été considéré comme un cyanure double de potassium et de fer, et avait pour formule $2\text{KCy} + \text{FeCy} + \text{Ag}$.

Cette hypothèse est inadmissible si l'on remarque que ce produit ne présente en rien les propriétés vénéneuses des cyanures solubles, et qu'en outre la présence du fer ne peut y être décelée par l'emploi des réactifs qui servent à en manifester l'existence. Il n'en est plus de même en ce qui concerne le potassium, les réactifs se comportant à l'égard de ce composé comme ils le font avec les différents sels de potasse.

Partant de ces observations, Gay-Lussac fut conduit à considérer ce composé comme résultant de la combinaison du potassium avec un radical particulier qu'il désigna sous le nom de *cyanoferre* et dont il exprima la composition par la formule Cy^3Fe .

Le cyanoferrure de potassium dut dès lors être représenté par la formule $\text{K}^2, \text{Cy}^3\text{Fe}$, dans ce composé, le potassium existant seul à l'état sensible et pouvant être remplacé par un autre métal.

En effet, si dans la dissolution du cyanoferrure de potassium on verse un sel de cuivre, il se précipite immédiatement des flocons brun-marron, qui ont pour composition $\text{Cu}^2\text{Cy}^3\text{Fe}$. Remplace-t-on le sel de cuivre par des sels de plomb ou d'argent, on obtient des précipités blancs qui ont pour formules $\text{Pb}^2, \text{Cy}^3\text{Fe}$ et $\text{Ag}^2\text{Cy}^3\text{Fe}$, et de même pour tous les métaux des cinq dernières sections.

Ces précipités possédant des colorations qui leur sont particulières, on conçoit tout le parti qu'on peut tirer d'un pareil réactif au point de vue de l'analyse qualitative, aussi ce produit est-il fort employé dans les laboratoires.

Si l'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique à travers de l'eau tenant en suspension du cyanoferrure de plomb, il se forme du sulfure noir de plomb et l'eau retient en dissolution un acide que l'évaporation abandonne sous forme de paillettes blanches nacrées et qui a pour composition H^2Cy^3Fe . C'est l'acide cyanoferrhydrique, qui, en présence d'un oxyde quelconque, reproduit un cyanoferrure. Cet acide se conduit donc comme un véritable hydracide bibasique.

Cyanoferride de potassium. $K^3Cy^6Fe^2$

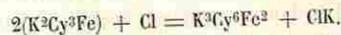
Le sesquicyanure de fer peut, comme le protoxycyanure, se combiner avec le cyanure de potassium et former un sel que l'on nomme cyanoferride de potassium, ou ferricyanure de potassium, et qui est représenté par la formule suivante : $K^3Cy^6Fe^2 = 3KCy, Fe^2Cy^3$. Ce sel sert, comme le précédent, de réactif pour caractériser les métaux; versé dans une dissolution métallique, il donne naissance à un cyanoferride insoluble dans lequel 3 équivalents du métal remplacent les 3 équivalents de potassium qui se trouvent dans le cyanoferride de potassium.

Gay-Lussac fut amené, par des raisons analogues à celles que nous avons exposées précédemment, à considérer le cyanoferride de potassium comme formé de la combinaison du potassium avec un radical Cy^6Fe^2 .

En faisant passer de l'acide sulfhydrique à travers de l'eau tenant en suspension du cyanoferride de plomb, on obtient du sulfure de plomb et un hydracide tribasique que l'on peut avoir cristallisé par l'évaporation de la solution et qui a pour formule $H^3Cy^6Fe^2$.

Le cyanoferride de potassium est le meilleur réactif que l'on puisse employer pour caractériser un sel de fer au minimum qui est précipité en bleu (bleu de Turnbull), tandis que les sels de fer au maximum ne sont pas précipités.

Le cyanoferride de potassium s'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de cyanoferrure de potassium :

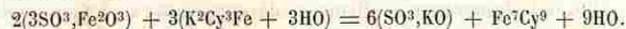


La dissolution évaporée donne des cristaux rouges de cyanoferride de potassium, sous forme de prismes à base rhombe.

Le cyanoferride de potassium est employé en teinture pour obtenir la couleur dite *bleu de France*.

On donne le nom de *bleu de Prusse* à un composé bleu que l'on peut considérer comme formé par la combinaison du protoxycyanure

avec le sesquicyanure de fer. Le bleu de Prusse a pour formule $Fe^2Cy^9 + 9HO$; on le prépare en précipitant un sel de fer au maximum par le cyanoferrure de potassium



Au lieu d'employer le sulfate ou l'azotate de peroxyde de fer, on préfère souvent précipiter le sulfate de protoxyde de fer par le cyanoferrure de potassium, et traiter le précipité, d'abord par l'hypochlorite de chaux, et ensuite par l'acide chlorhydrique faible; le bleu, après avoir été lavé, est d'une nuance pure et très-belle.

Le bleu de Prusse est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé, il se décompose en donnant de l'eau, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque. La potasse le décompose en sesquioxycide de fer et cyanoferrure de potassium.

L'acide oxalique le dissout et forme une belle encre bleue.

Il est employé en teinture.

Nous donnons ici deux tableaux indiquant les couleurs des précipités formés par le cyanoferrure et le cyanoferride de potassium dans les dissolutions métalliques.

Couleurs des précipités formés par le cyanoferrure de potassium dans les dissolutions métalliques. — *Sels de magnésium, calcium, strontium, baryum.* — Précipité blanc cristallin dans les liqueurs très-concentrées; pas de précipité dans les liqueurs étendues.

Yttrium. — Précipité blanc, pas de précipité avec l'acétate.

Cérium. — Précipité blanc.

Lanthane. — Précipité blanc.

Thorium. — Précipité blanc.

Zirconium. — Jaune-serin, soluble dans un excès de réactif.

Manganèse. — Blanc, devenant ensuite rose.

Protoxyde de fer. — Blanc, bleuissant à l'air.

Peroxyde de fer. — Bleu foncé.

Étain. — Blanc.

Zinc. — Blanc.

Cadmium. — Blanc.

Cobalt. — Vert d'herbe.

Nickel. — Vert-pomme.

Chromé. — Vert-gris.

Molybdène. — Brun foncé.

Vanadium. — Jaune tirant sur le vert.

Antimoine. — Blanc.

Titane. — Rouge-brun, soluble dans un excès de réactif.

Uranium. — Couleur de sang.

Bismuth. — Blanc.

- Protoxyde de cuivre.* — Blanc.
Bioxyde de cuivre. — Brun pourpré.
Plomb. — Blanc.
Bioxyde de mercure. — Blanc, se décomposant rapidement en bichlorure de mercure soluble, et protochlorure de fer qui bleuit à l'air.
Argent. — Blanc, bleuissant à l'air.
Palladium. — Olive.
Or. — Blanc.
Platine. — Blanc.

Couleurs des précipités formés par le cyanoferride de potassium dans les dissolutions métalliques.

- Sels de protoxyde de fer.* — Bleu.
Sesquioxyde de fer. — Coloration brune sans précipité.
uranium. — Brun rougâtre.
titane. — Jaune brunâtre.
manganèse. — Gris brunâtre foncé.
cobalt. — Brun rougeâtre foncé.
nickel. — Brun jaunâtre.
cuivre. — Brun jaunâtre sale.
mercure. — Jaune.
argent. — Jaune orangé.
bismuth. — Brun jaunâtre.
zinc. — Jaune orangé.
étain. — Blanc.

Sulfures de fer.

Le soufre a une grande affinité pour le fer : ces deux corps se combinent en plusieurs proportions; nous ne parlerons que des sulfures les plus importants.

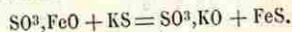
Protosulfure de fer. FeS.

Équiv. = 44.

Ce sulfure s'obtient artificiellement en chauffant dans un creuset un mélange, à parties égales, de fer et de soufre. Lorsque la masse est en pleine fusion, on la coule sur une plaque. Le protosulfure ainsi préparé est cassant et présente un reflet métallique. Il sert pour la préparation de l'acide sulfhydrique.

C'est encore du protosulfure de fer qui se forme lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange intime de fleur de soufre et de limaille de fer arrosé avec une petite quantité d'eau, comme dans l'expérience du volcan de Léméri.

On peut l'obtenir encore en précipitant un sel de protoxyde de fer par un sulfure alcalin :



Le protosulfure ainsi préparé est noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins; cette dissolution est d'un beau vert.

Exposé à l'air, il absorbe l'oxygène et se transforme en sulfate de fer.

Sesquisulfure de fer. Fe²S³.

Équiv. = 104.

On prépare ce sulfure en faisant passer, à la température de 100°, un courant d'acide sulfhydrique sur du sesquioxyde de fer. Le sesquisulfure de fer est d'une couleur grisâtre, tirant sur le jaune; il n'est pas attirable par l'aimant; quand on le chauffe, il se décompose en dégageant du soufre et se transforme en pyrite magnétique.

On peut le préparer par voie humide, en versant un sel de sesquioxyde de fer dans un sulfure alcalin.

Ce sulfure se trouve dans la nature uni au protosulfure de cuivre et constitue ainsi la *pyrite de cuivre*, qui est le minerai de cuivre le plus abondant.

Bisulfure de fer. FeS².

Équiv. = 60.

Ce composé est le plus important de tous les sulfures de fer. Il est très-abondant dans la nature et porte le nom de *pyrite*.

La pyrite est dimorphe : tantôt elle est cristallisée en cubes de couleur jaune d'or, c'est la *pyrite martiale*, dont la densité est de 4,98, et qui est assez dure pour faire feu au briquet; tantôt elle affecte la forme de prismes droits à base rhombe, de couleur jaune pâle, c'est la *pyrite blanche*. A cet état elle s'altère lentement au contact de l'air, en absorbe l'oxygène et se transforme en sulfate de fer en se délitant :



On peut préparer artificiellement la pyrite en chauffant avec précaution le protosulfure de fer avec la moitié de son poids de soufre.

On l'a obtenue cristallisée en petits octaèdres d'un jaune de laiton, en mêlant de l'oxyde de fer, du soufre et du sel ammoniac, et en chauffant le mélange au bain de sable à une température assez élevée pour volatiliser le sel ammoniac (Wöhler).

On a pu aussi reproduire la pyrite cristallisée par des procédés galvaniques.

On obtient encore du bisulfure de fer en faisant passer de l'acide sulfhydrique sur du peroxyde de fer porté à une température qui doit dépasser 100°. Si l'on opère sur de l'oxyde de fer cristallisé, le sulfure conserve la forme cristalline de l'oxyde. Cette transfor-

mation se réalise souvent dans la nature; on l'appelle *épigénie*. Le phénomène inverse peut également se présenter; on trouve le sulfure de fer transformé en oxyde et ayant la forme de la pyrite.

La pyrite n'est attaquée que par l'acide azotique, l'eau régale et l'acide sulfurique concentré et bouillant.

Lorsqu'on calcine la pyrite à l'abri de l'air, elle perd une partie de son soufre et se transforme en pyrite magnétique: $3\text{FeS}^2 = 2\text{S} + \text{Fe}^3\text{S}^4$. Grillée à l'air, elle dégage de l'acide sulfureux, et se change en peroxyde de fer.

Les pyrites sont employées dans la fabrication de l'acide sulfurique; lorsqu'on les grille à l'air, il se dégage de l'acide sulfureux que l'on fait arriver dans les chambres de plomb, et si la température a été assez élevée, il ne reste que du sesquioxyde de fer. Elles peuvent servir aussi à la préparation du soufre; par la distillation, elles se changent en pyrite magnétique en dégageant du soufre; le résidu fixe, exposé à l'air, se transforme en sulfate de fer.

Pyrite magnétique. Fe^3S^4 .

La nature présente une variété de sulfure de fer qui est attirable à l'aimant; on la nomme *pyrite magnétique*. On peut la considérer comme résultant de la combinaison du protosulfure et du sesquisulfure de fer. $\text{Fe}^3\text{S}^4 = \text{FeS} + \text{Fe}^2\text{S}^3$.

La pyrite magnétique est le plus stable de tous les sulfures de fer; elle peut être obtenue artificiellement en chauffant du fer jusqu'au rouge blanc, et en introduisant le métal dans un creuset où se trouve du soufre en fusion: le sulfure de fer tombe au fond du creuset, où il vient se rassembler.

La pyrite magnétique se produit toujours sous forme de petits cristaux couleur de bronze, dans les vases de fer ou de fonte où l'on distille du soufre.

Sulfate de protoxyde de fer. $\text{FeO}, \text{SO}^3 + 7\text{H}_2\text{O}$.

L'acide sulfurique ne se combine qu'en une seule proportion avec le protoxyde de fer; ce sulfate est neutre: on l'appelait autrefois *couperose verte*, *vitriol vert*.

Le sulfate de fer a une saveur styptique; il n'est pas vénereux; il est soluble dans deux fois son poids d'eau froide, et dans les trois quarts de son poids d'eau bouillante. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qui contiennent 45,5 pour 100 d'eau, ou 7 équivalents.

Si le sulfate de fer cristallise à la température de 80° en présence d'un excès d'acide, il ne retient plus que 3 équivalents d'eau.

Lorsqu'on chauffe à 100° le sulfate de fer, il perd 6 équivalents d'eau, mais le septième équivalent résiste à cette température, et

n'est expulsé que vers 300°; le sel devient alors d'un blanc grisâtre, et reprend sa couleur verte en présence de l'eau. On obtient le sulfate de fer sous forme d'une poudre blanche cristalline, quand on verse dans sa dissolution de l'alcool ou de l'acide sulfurique concentré; ce précipité retient 1 équivalent d'eau.

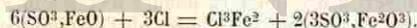
Le sulfate de fer porté au rouge sombre se décompose et produit du peroxyde de fer, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre: $2(\text{SO}^3, \text{FeO}) = \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{SO}^2 + \text{SO}^3$. Comme on n'arrive jamais, dans l'industrie, à dessécher complètement le sulfate de fer, l'acide sulfurique qui se dégage dans cette calcination retient toujours une certaine quantité d'eau. (Voir *Acide sulfurique de Nordhausen*.)

Une dissolution de sulfate de fer exposée à l'air absorbe l'oxygène, devient d'un vert foncé, et laisse bientôt déposer un sous-sulfate de peroxyde de fer: $2(\text{SO}^3, \text{FeO}) + \text{O} = 2\text{SO}^3, \text{Fe}^2\text{O}^3$.

Lorsque l'action de l'air est prolongée, le sulfate de fer peut se transformer complètement en un mélange de deux sulfates de sesquioxyde, l'un neutre et l'autre basique. Aussi, lorsqu'on veut conserver une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, on doit la préparer avec de l'eau bouillie et par suite exempte d'oxygène dissous, et la recueillir dans des flacons que l'on remplit entièrement et que l'on bouche avec soin.

L'affinité du sulfate de fer pour l'oxygène explique pourquoi il réduit le chlorure d'or et précipite le métal à l'état pulvérulent.

Tous les corps oxydants, tels que le chlore, les acides hypoazotique et azotique, transforment le sulfate de protoxyde de fer en sulfate de peroxyde:



Le sulfate de fer absorbe très-facilement le bioxyde d'azote et se colore en brun: cette absorption a lieu généralement avec tous les sels de fer au minimum, et la quantité de gaz absorbée est telle que le protoxyde du sel de fer pourrait être transformé en sesquioxyde par l'oxygène du deutoxyde d'azote. Il se forme dans ce cas une combinaison peu stable, qui dégage du deutoxyde d'azote lorsqu'on la soumet à une évaporation dans le vide, et qui produit un dégagement d'ammoniaque par l'action des alcalis.

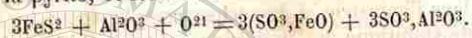
Le sulfate de sesquioxyde de fer peut être ramené à l'état de sulfate de protoxyde ou bien en faisant traverser la dissolution par un courant d'acide sulfhydrique qui produit un dépôt de soufre, ou bien en la faisant bouillir avec de la limaille de fer.

Préparation. — On peut obtenir le sulfate de protoxyde de fer en traitant le fer par l'acide sulfurique étendu:



Mais on prépare ordinairement ce sel en exposant à l'air des pyrites efflorescentes, des pyrites préalablement grillées, ou des schistes pyriteux, qui absorbent l'oxygène et se transforment en sulfate de protoxyde de fer.

Comme, dans cette oxydation, il se forme une quantité d'acide sulfurique plus que suffisante pour saturer le protoxyde de fer, l'excès d'acide se combine à l'alumine contenue dans l'argile mélangée à la pyrite, et forme du sulfate d'alumine :



Lorsque la sulfatation est complète, on reprend la masse par l'eau, et l'on évapore la liqueur, qui laisse déposer des cristaux de sulfate de protoxyde de fer. Le sulfate d'alumine reste dans les eaux mères; il est converti en alun au moyen du sulfate de potasse ou du sulfate d'ammoniaque. (Voyez *Alun.*)

Le sulfate de fer fabriqué en grand n'est pas pur; il contient ordinairement des sels de cuivre, de zinc, de manganèse, d'alumine, de magnésie et de chaux. Pour le débarrasser du cuivre, on met dans sa dissolution des lames de fer qui précipitent le cuivre. Il est fort difficile de séparer les autres sels qui sont presque tous isomorphes avec le sulfate de protoxyde de fer.

Usages. — Le sulfate de fer est employé pour produire l'acide sulfurique de Nordhausen et le colcothar. Il sert à préparer les cuves d'indigo et entre dans la préparation des fonds noirs en teinture, dans celle de beaucoup de mordants et de couleurs ferrugineuses; il est employé dans la fabrication du bleu de Prusse et de l'encre. Il sert à précipiter la poudre d'or qu'on emploie dans la peinture sur porcelaine, etc. Enfin, on l'emploie pour désinfecter les fosses d'aisances.

Carbonate de fer. FeO, CO_2 .

Équiv. = 58.

On trouve le carbonate de fer dans la nature. Il est souvent cristallisé en rhomboédres, comme le spath d'Islande, de là le nom de *fer spathique* qu'il porte communément. Il est ordinairement mélangé avec des carbonates isomorphes de manganèse, de magnésie et de chaux. Ses cristaux sont souvent jaunes, mais parfois bruns et noirs.

Le carbonate de fer est considéré comme un minerai de fer d'excellente qualité. Il se rencontre en rognons ou en amas dans les terrains houillers. Il constitue presque tous les minerais de fer que l'on exploite en Angleterre.

Le carbonate de protoxyde de fer est insoluble dans l'eau; on peut le préparer par double décomposition en traitant un sel de

protoxyde de fer par un carbonate alcalin. Il est d'un blanc jaunâtre, et se transforme à l'air en hydrate de sesquioxyde de fer, en absorbant de l'oxygène et dégageant de l'acide carbonique.

On peut obtenir le carbonate de protoxyde de fer en petits cristaux en chauffant à 150°, dans un tube fermé aux deux bouts, un mélange de carbonate de chaux et de protochlorure de fer, ou en décomposant, dans les mêmes circonstances, le sulfate de fer par le carbonate de soude. Des procédés analogues peuvent être appliqués à la reproduction d'un certain nombre de minéraux (de Sénarmont).

Le carbonate de fer est soluble dans une eau qui contient de l'acide carbonique. Beaucoup d'eaux ferrugineuses renferment du carbonate de fer dissous à la faveur de l'acide carbonique.

Fortement chauffé il se décompose en donnant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone; le résidu est de l'oxyde de fer magnétique.

EXTRACTION DU FER.

On donne le nom de *minerai de fer* à toute substance contenant assez de fer pour que son exploitation puisse être faite industriellement. Comme de petites quantités de phosphore, de soufre ou d'arsenic, ôtent au fer toute sa ténacité, on rejette les minerais dans lesquels le fer est uni à l'un ou l'autre de ces corps. On exploite cependant un minerai formé d'hydrate de peroxyde de fer et de phosphate de fer; il donne des fontes phosphoreuses, applicables à certains usages.

Les seuls minerais exploités généralement sont :

L'oxyde de fer magnétique, Fe^2O_3 , très abondant en Suède et en Norvège;

Le peroxyde de fer anhydre, Fe^2O_3 , appelé *fer oligiste* lorsqu'il est cristallisé en rhomboédres brillants, comme on le trouve à l'île d'Elbe, et à Framont, dans les Vosges; *hématite rouge*, lorsque sa structure est fibreuse, et *ocre rouge*, s'il est en masses amorphes et terreuses; c'est cette dernière variété qui est la plus commune.

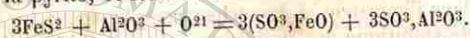
L'hydrate de peroxyde de fer, $\text{Fe}^2\text{O}_3, \text{HO}$ (*limonite*, *fer oolithique*, ou *hématite brune*), abondamment répandu en Bourgogne, en Franche-Comté et dans le Berry.

Le carbonate de protoxyde de fer (*fer spathique* ou *fer carbonaté des houillères*), FeO, CO_2 , que l'on rencontre à Saint-Étienne, dans les Pyrénées, et dans la plupart des mines d'Angleterre.

Les métallurgistes divisent les minerais de fer en deux espèces principales, les *mines terreuses* et les *mines en roches*. Les premières sont formées par de l'hydrate de peroxyde de fer; les secondes comprennent toutes les autres espèces.

Mais on prépare ordinairement ce sel en exposant à l'air des pyrites efflorescentes, des pyrites préalablement grillées, ou des schistes pyriteux, qui absorbent l'oxygène et se transforment en sulfate de protoxyde de fer.

Comme, dans cette oxydation, il se forme une quantité d'acide sulfurique plus que suffisante pour saturer le protoxyde de fer, l'excès d'acide se combine à l'alumine contenue dans l'argile mélangée à la pyrite, et forme du sulfate d'alumine :



Lorsque la sulfatation est complète, on reprend la masse par l'eau, et l'on évapore la liqueur, qui laisse déposer des cristaux de sulfate de protoxyde de fer. Le sulfate d'alumine reste dans les eaux mères; il est converti en alun au moyen du sulfate de potasse ou du sulfate d'ammoniaque. (Voyez *Alun.*)

Le sulfate de fer fabriqué en grand n'est pas pur; il contient ordinairement des sels de cuivre, de zinc, de manganèse, d'alumine, de magnésie et de chaux. Pour le débarrasser du cuivre, on met dans sa dissolution des lames de fer qui précipitent le cuivre. Il est fort difficile de séparer les autres sels qui sont presque tous isomorphes avec le sulfate de protoxyde de fer.

Usages. — Le sulfate de fer est employé pour produire l'acide sulfurique de Nordhausen et le colcothar. Il sert à préparer les cuves d'indigo et entre dans la préparation des fonds noirs en teinture, dans celle de beaucoup de mordants et de couleurs ferrugineuses; il est employé dans la fabrication du bleu de Prusse et de l'encre. Il sert à précipiter la poudre d'or qu'on emploie dans la peinture sur porcelaine, etc. Enfin, on l'emploie pour désinfecter les fosses d'aisances.

Carbonate de fer. FeO, CO^2 .

Équiv. = 58.

On trouve le carbonate de fer dans la nature. Il est souvent cristallisé en rhomboèdres, comme le spath d'Islande, de là le nom de *fer spathique* qu'il porte communément. Il est ordinairement mélangé avec des carbonates isomorphes de manganèse, de magnésie et de chaux. Ses cristaux sont souvent jaunes, mais parfois bruns et noirs.

Le carbonate de fer est considéré comme un minerai de fer d'excellente qualité. Il se rencontre en rognons ou en amas dans les terrains houillers. Il constitue presque tous les minerais de fer que l'on exploite en Angleterre.

Le carbonate de protoxyde de fer est insoluble dans l'eau; on peut le préparer par double décomposition en traitant un sel de

protoxyde de fer par un carbonate alcalin. Il est d'un blanc jaunâtre, et se transforme à l'air en hydrate de sesquioxyde de fer, en absorbant de l'oxygène et dégageant de l'acide carbonique.

On peut obtenir le carbonate de protoxyde de fer en petits cristaux en chauffant à 150°, dans un tube fermé aux deux bouts, un mélange de carbonate de chaux et de protochlorure de fer, ou en décomposant, dans les mêmes circonstances, le sulfate de fer par le carbonate de soude. Des procédés analogues peuvent être appliqués à la reproduction d'un certain nombre de minéraux (de Sénarmont).

Le carbonate de fer est soluble dans une eau qui contient de l'acide carbonique. Beaucoup d'eaux ferrugineuses renferment du carbonate de fer dissous à la faveur de l'acide carbonique.

Fortement chauffé il se décompose en donnant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone; le résidu est de l'oxyde de fer magnétique.

EXTRACTION DU FER.

On donne le nom de *minerai de fer* à toute substance contenant assez de fer pour que son exploitation puisse être faite industriellement. Comme de petites quantités de phosphore, de soufre ou d'arsenic, ôtent au fer toute sa ténacité, on rejette les minerais dans lesquels le fer est uni à l'un ou l'autre de ces corps. On exploite cependant un minerai formé d'hydrate de peroxyde de fer et de phosphate de fer; il donne des fontes phosphoreuses, applicables à certains usages.

Les seuls minerais exploités généralement sont :

L'oxyde de fer magnétique, Fe^2O^3 , très abondant en Suède et en Norvège;

Le peroxyde de fer anhydre, Fe^2O^3 , appelé *fer oligiste* lorsqu'il est cristallisé en rhomboèdres brillants, comme on le trouve à l'île d'Elbe, et à Framont, dans les Vosges; *hématite rouge*, lorsque sa structure est fibreuse, et *ocre rouge*, s'il est en masses amorphes et terreuses; c'est cette dernière variété qui est la plus commune.

L'hydrate de peroxyde de fer, $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{HO}$ (*limonite*, *fer oolithique*, ou *hématite brune*), abondamment répandu en Bourgogne, en Franche-Comté et dans le Berry.

Le carbonate de protoxyde de fer (*fer spathique* ou *fer carbonaté des houillères*), FeO, CO^2 , que l'on rencontre à Saint-Étienne, dans les Pyrénées, et dans la plupart des mines d'Angleterre.

Les métallurgistes divisent les minerais de fer en deux espèces principales, les *mines terreuses* et les *mines en roches*. Les premières sont formées par de l'hydrate de peroxyde de fer; les secondes comprennent toutes les autres espèces.

Les différents minerais de fer contiennent toujours des matières étrangères, appelées *gangues*, formées principalement de silice et d'alumine en proportions variables.

On réduit toujours les minerais de fer par le charbon, en suivant deux méthodes dont nous donnerons ici le principe.

Supposons d'abord que l'on fasse cette réduction en chauffant le minerai au contact du charbon, sans ajouter aucun *fondant*; le silicate d'alumine de la gangue se combine avec une partie de l'oxyde de fer; il se forme ainsi des silicates basiques très-fusibles, qui s'expriment facilement sous le choc du marteau qu'on emploie pour battre la masse spongieuse du métal réduit. Cette masse s'agrége et donne du fer ductile. C'est le procédé qui est encore en usage dans les *forges catalanes*: on ne l'applique qu'à des minerais très-riches, car on perd une quantité de fer d'autant plus grande que le minerai renferme plus de gangue.

Dans le traitement des minerais ordinaires, dont la gangue est le plus souvent argileuse, on ajoute une base qui puisse rendre cette gangue fusible; cette base est la chaux. Si au contraire la gangue était calcaire, on ajouterait de l'argile. Dans les deux cas, l'argile, au lieu de se combiner à l'oxyde de fer, se combine à la chaux, de sorte que l'on obtient tout le fer du minerai. Il se forme ainsi un silicate double d'alumine et de chaux qui est beaucoup moins fusible que le silicate d'alumine et de fer; aussi est-on obligé d'employer une température très-élevée. Sous l'influence de cette température, le fer se combine avec une petite quantité de carbone; il passe ainsi à l'état de *fonte* et devient complètement liquide. Cette méthode, dans laquelle on opère une fusion totale de la gangue et du métal réduit, porte le nom de *procédé des hauts fourneaux*.

Avant de traiter un minerai par la méthode catalane ou par celle des hauts fourneaux, on doit le soumettre à une série d'opérations qui constitue la *préparation des minerais*.

Préparation des minerais. — Cette préparation diffère suivant que l'on a affaire à des mines terreuses ou à des mines en roche.

Lorsque les mines sont terreuses, on se contente de les laver dans un courant d'eau, en les remuant à la pelle, ou au moyen d'une machine appelée *patouillet*.

Le patouillet se compose d'une caisse demi cylindrique, dans laquelle tourne l'arbre d'une roue hydraulique; cet arbre porte des bras de fer qui agitent le minerai placé dans la caisse et soumis à l'action d'un courant d'eau continu. L'eau bourbeuse s'écoule constamment par un déversoir.

Lorsque les minerais sont en roche, on commence par les concasser au moyen de pilons mécaniques qu'on nomme des *bocards*,

de là le nom de *bocardage* donné à l'opération. Dans quelques pays on soumet le minerai à une calcination qui le désagrége. Cette opération a pour but de rendre le minerai moins dur, plus poreux, plus facile à réduire, et d'expulser l'eau et l'acide carbonique qu'il renferme.

On peut exécuter le grillage en tas à l'air libre, ou dans des enceintes de maçonnerie, ou bien dans des fours à cuisson continue semblables aux fours à chaux.

Méthode catalane.

La méthode catalane a pour résultat de donner immédiatement du fer malléable, sans passer par la fonte, mais, comme nous l'avons dit, dans cette méthode, la silice contenue dans la gangue produit avec une partie de l'oxyde de fer un silicate de fer fusible, irréductible par le charbon. On perd donc ainsi une certaine quantité d'oxyde de fer.

Les fourneaux dans lesquels s'opère la réduction sont des creusets rectangulaires de 7 à 8 décimètres de profondeur, ménagés dans des massifs de maçonnerie en pierres sèches reliées avec de l'argile (*fig. 40*).

Le combustible employé généralement dans les forges catalanes est le charbon de bois.

Pour rendre la combustion énergique, on fait arriver, au moyen d'une tuyère de cuivre *c*, inclinée de 35 à 40°, un courant d'air dans le creuset.

La machine soufflante, appelée *trompe*, se compose d'un tuyau vertical *A* percé de trous à sa partie supérieure, dans lequel on fait arriver un courant d'eau en *B* qui entraîne de l'air dans sa chute; l'eau abandonne cet air dans une vaste caisse *C*, et s'écoule par un orifice inférieur, pendant que l'air sort par la tuyère, qui communique avec la partie supérieure de la caisse.

On remplit le creuset de charbon, et quand il est bien allumé, on ajoute du charbon du côté de la tuyère et du minerai de l'autre côté, de manière que les masses soient contiguës, et à mesure que ces deux masses s'affaissent, on ajoute du charbon.

L'air lancé par la tuyère brûle le charbon et donne de l'acide carbonique, qui est ramené par l'excès de charbon à l'état d'oxyde de carbone. Cet oxyde de carbone traverse l'oxyde de fer et le réduit en donnant naissance à du fer métallique, tandis que lui-même repasse à l'état d'acide carbonique; toutefois une portion de l'oxyde de fer échappe à cette réduction parce qu'elle se combine à la silice de la gangue pour former un silicate double d'alumine et de fer, très-fusible, qui constitue les scories.

Le minerai réduit descend peu à peu dans le creuset et forme une masse métallique spongieuse emprisonnant des scories.

L'ouvrier doit alors avec un ringard rassembler les grumeaux de fer ainsi disséminés et en former une masse appelée *loupe*, qu'il enlève et qu'il porte sous un lourd marteau mû par une roue

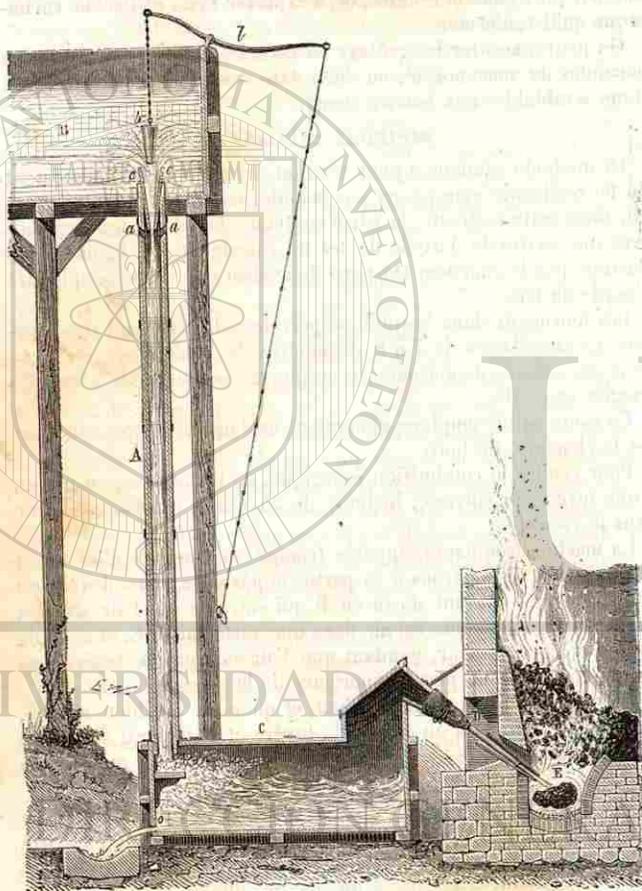


Fig. 10.

hydraulique; les scories s'écoulent sous l'action du marteau, le métal s'agrége; on le divise ensuite au moyen de forts couteaux en *lopins*, qui sont forgés et étirés en barre.

Dans les foyers catalans, une opération dure ordinairement six

heures. On traite en une seule fois environ 470 kilogrammes de minerai qui consomment 500 kilogrammes de charbon et produisent environ 150 kilogrammes de fer *marchand*.

Le procédé des forges catalanes donne du fer nerveux de bonne qualité; mais il ne peut s'appliquer qu'aux minerais très-riches. Le fer que l'on obtient ainsi est souvent mélangé de petits grains d'acier qui l'empêchent d'être laminé facilement; mais ce fer acièreux est très-recherché pour certains usages.

Nous décrirons maintenant le procédé des hauts fourneaux dans lequel le fer est réduit en fonte, et qui permet l'exploitation des minerais même pauvres.

Méthode du haut-fourneau.

C'est au moyen du haut fourneau que l'on produit à peu près la totalité du fer employé aujourd'hui.

Le traitement des minerais de fer dans les hauts fourneaux exige une fusion complète du métal et de la gangue: le fer réduit s'unit avec une petite quantité de carbone, et produit de la fonte qui est fusible; les différentes substances qui forment la gangue doivent elles-mêmes entrer en fusion à l'aide de fondants convenables; elles forment ainsi le *laitier*.

Lorsque la gangue d'un minerai est argileuse, on y ajoute, pour la faire entrer en fusion, une certaine quantité de carbonate de chaux que les ouvriers appellent *castine*, et qui forme avec la silice un silicate double d'alumine et de chaux.

Si la gangue est calcaire, on mélange le minerai avec une matière siliceuse que l'on nomme *erbue*. Mais le plus souvent on mélange en proportion convenable le minerai calcaire avec un minerai siliceux.

Le silicate double d'alumine et de chaux auquel on donne ainsi naissance n'étant fusible qu'à une température très-élevée, il faut, pour obtenir cette température, employer des appareils de grande dimension, appelés *hauts fourneaux*.

Un haut fourneau se compose de deux troncs de cône opposés base à base, réunis au moyen d'une courbure douce, pour éviter dans l'intérieur du fourneau les angles rentrants qui nuiraient à la marche de la flamme ou à celle des minerais (*fig. 41*).

Le tirage d'un fourneau ordinaire serait tout à fait insuffisant pour produire dans le haut fourneau la température qui doit déterminer la fusion du laitier et de la fonte; on y fait arriver le vent d'une, deux ou trois tuyères à la fois T, qui sont alimentées par une machine soufflante mue par une machine à vapeur.

Dans un haut fourneau, on distingue différentes parties qui ont chacune un nom particulier.

On appelle *gueulard* l'ouverture supérieure du haut fourneau AB, qui est circulaire; c'est par le gueulard que se charge le fourneau, et que l'on introduit des couches alternatives de minerai, de combustible et de fondant.

La partie BC, appelée *cuve*, fait suite au gueulard.

La partie CD représente le *ventre* du fourneau.

L'espace DE est appelé *l'étalage* ou les *étalages*. C'est dans cette

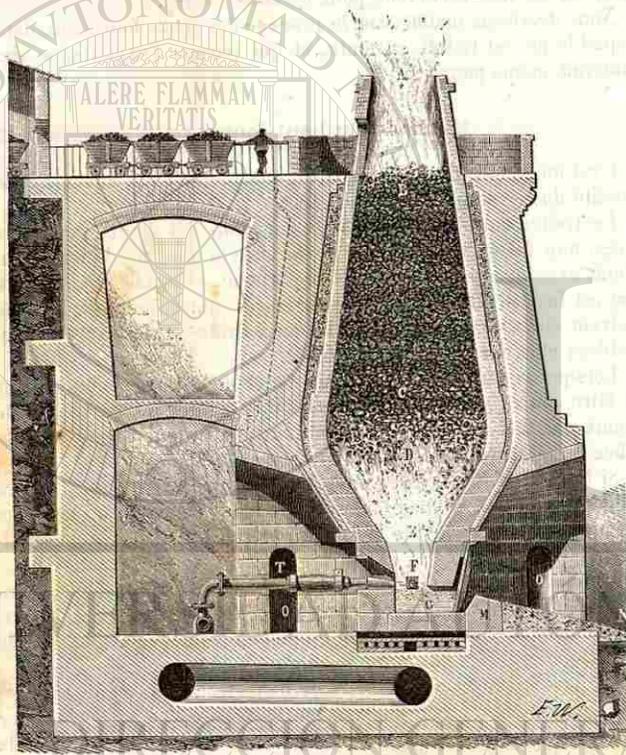


Fig. 41.

partie que commencent la carburation du fer et la réduction par le charbon.

C'est dans la partie EF, qui est presque cylindrique et que l'on nomme *ouvrage*, que se trouvent les tuyères et que la température est la plus élevée.

Enfin, au dessous de l'ouvrage se trouve le *creuset*, formé sur

trois de ses côtés par les parois de l'ouvrage, mais dont le quatrième côté porte une ouverture à une certaine distance du fond. On donne le nom de *dame* à la pierre M qui limite de ce côté le niveau supérieur du creuset. Un plan incliné fait suite à la dame, et sert à l'écoulement des scories. De plus le creuset porte à sa partie inférieure un *trou de coulée*, qui, pendant l'opération, est bouché par un tampon d'argile.

Lorsque le fourneau est en marche régulière, les matières descendent peu à peu et le creuset se remplit de fonte à sa partie inférieure et de laitier à sa partie supérieure. Bientôt la couche de laitier atteint le niveau supérieur de la dame et coule le long du plan incliné MN. Le volume de laitier produit est cinq ou six fois plus considérable que celui de la fonte; aussi n'est-ce que toutes les douze ou vingt-quatre heures que le creuset est rempli de fonte, et qu'on fait écouler celle-ci, en débouchant le trou de coulée, dans des canaux demi-circulaires, creusés dans le sable, où le métal se solidifie. On casse le métal en fragments de longueur déterminée, qui portent le nom de *gueuses* ou de *gueusets*, suivant leurs dimensions.

Un haut fourneau se charge toujours, comme nous l'avons dit, par la partie supérieure, par le gueulard. On établit un plan incliné qui sert à monter le minerai et le combustible sur la plateforme. Souvent aussi on adosse le fourneau à une hauteur, en ayant le soin de l'isoler du terrain pour éviter les infiltrations d'eau.

La *chemise* du fourneau est construite en pierres ou en briques très-réfractaires. Elle est séparée du muraillement extérieur par une couche de sable ou de scories qui empêche les pertes de chaleur, et permet aux parois de se dilater sans se fendre, parce qu'alors le sable se déplace.

Cette disposition donne aussi la facilité de réparer l'intérieur du fourneau sans toucher au muraillement.

Les combustibles généralement employés dans les hauts fourneaux sont le charbon de bois, le coke et le bois. On donne la préférence au coke dans toutes les localités où la houille peut être obtenue à un prix peu élevé.

La hauteur des fourneaux varie avec la nature des combustibles que l'on emploie. Elle est de 15 mètres pour les fourneaux au charbon de bois, et peut aller jusqu'à vingt mètres et souvent plus pour les fourneaux qui sont alimentés par le coke, parce qu'il faut une température beaucoup plus forte pour fondre le laitier, qui contient un excès de chaux que l'on a ajoutée pour absorber le soufre provenant du coke.

La fonte au coke contient d'ailleurs du silicium, dû à ce que, à une très-haute température, la silice est réduite par le fer.

Lorsque le fourneau est construit, on procède à la mise en feu.

Pour le dessécher, on met d'abord du feu dans la chambre qui précède la dame. Il s'établit alors par le gueulard un tirage qui enlève une partie de l'humidité; on attend quelques jours avant de mettre du charbon dans le creuset; lorsqu'on pense que toute l'humidité s'est dégagée, on introduit du charbon dans le creuset, on l'allume, on remplit peu à peu l'ouvrage, et on charge entièrement le fourneau de charbon, sans ajouter de minerai.

La dessiccation du fourneau peut durer douze à quinze jours.

Quand le fourneau est en plein feu, on ajoute à chaque charge une petite quantité de minerai que l'on augmente successivement.

Lorsque le métal paraît dans l'ouvrage, on donne le vent d'abord avec lenteur; le courant d'air ne doit prendre toute sa vitesse qu'au bout de deux ou trois jours.

A partir de ce moment, on ajoute d'une manière continue des charges alternatives de minerai, de fondant et de charbon.

Le charbon, arrivé dans l'ouvrage, se combine avec l'oxygène de l'air qui sort des tuyères, et donne de l'acide carbonique, lequel, en s'élevant, rencontre du charbon incandescent, et se transforme en oxyde de carbone. Cette transformation détermine l'absorption d'une certaine quantité de chaleur et par suite un abaissement de température dans la région du fourneau où elle s'effectue. Cet oxyde de carbone se trouve dans le bas de la cuve en contact avec de l'oxyde de fer, qu'il réduit et repasse en partie à l'état d'acide carbonique. Il se dégagera donc au gueulard un gaz combustible formé d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'azote et d'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau amenée par l'air des tuyères, en présence du charbon incandescent.

Si l'on puise du gaz à différentes hauteurs dans le haut fourneau, comme l'a fait Ebelmen, on trouve que la colonne gazeuse qui s'élève peu à peu de la tuyère au gueulard contient des proportions de gaz indiquées dans le tableau suivant :

	VOISINAGE de LA TUYÈRE.	A 0m,67 AU-DESSUS de LA TUYÈRE.	AU VENTRE.	A LA MOITIÉ de LA CUVE.	AU GUEULARD.
Acide carbonique	8,11	0,46	0,47	0,68	7,15
Oxyde de carbone.	16,53	36,15	34,01	35,12	28,37
Hydrogène.	0,26	0,99	1,35	1,48	2,01
Azote.	75,18	62,70	64,47	62,72	62,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Les gaz qui sortent du gueulard peuvent y brûler en produisant une très-forte élévation de température. On utilise depuis quelques années cette chaleur pour échauffer l'air que l'on injecte par les tuyères. On obtient ainsi une économie de combustible. On peut utiliser également cette chaleur pour chauffer les chaudières des machines soufflantes.

Suivons maintenant la colonne descendante formée par le minerai, le fondant et le combustible : à la partie supérieure de la cuve, le minerai se dessèche, se déshydrate; puis, s'échauffant peu à peu, il arrive au rouge sombre dans la partie inférieure de la cuve où il est réduit par l'oxyde de carbone. Le fer ainsi réduit descend dans les étalages avec sa gangue, le fondant et le charbon. Là, sous l'influence d'une très-haute température, la gangue passe à l'état de silicate double d'alumine et de chaux, le fer à l'état de fonte. La fonte et le laitier se liquéfient complètement en traversant l'ouvrage et tombent dans le creuset, où le laitier plus léger reste à la surface; dès qu'il déborde la dame, il s'écoule sur le plan incliné, d'où on l'enlève au fur et à mesure qu'il se solidifie.

L'oxyde de fer n'est pas réduit en totalité par l'oxyde de carbone, parce que les charges ne descendent pas dans le fourneau d'une manière régulière; à un moment donné, une portion de minerai peut tomber brusquement jusque dans les étalages avant d'avoir été réduit; il se produit alors du silicate de fer qui est presque immédiatement décomposé par l'action simultanée de la chaux et du charbon, en donnant de l'oxyde de carbone; aussi trouve-t-on une certaine quantité de ce gaz dans le voisinage des tuyères.

On peut en résumé distinguer dans un haut fourneau quatre zones distinctes :

1^o Zone de dessiccation, s'étendant du gueulard vers le milieu de la cuve; c'est là que le minerai perd ses matières volatiles, eau et acide carbonique.

2^o Zone de réduction, s'étendant du milieu de la cuve au ventre; le minerai y est réduit.

3^o Zone de carburation, comprise entre le ventre et les étalages; c'est là que la fonte et la scorie se produisent.

4^o Zone de fusion, bas des étalages et ouvrage; toutes les matières se liquéfient et coulent dans le creuset.

Le haut fourneau, une fois allumé, marche d'une manière continue. On ne l'arrête que pour y faire des réparations, c'est-à-dire au bout de douze à quinze mois.

La fonte ainsi obtenue peut être directement utilisée dans l'industrie, ou alors convertie en fer doux.

Dans le traitement des minerais de fer par la méthode du haut fourneau, on peut obtenir diverses espèces de fontes, mais qui peuvent se ramener à deux types : la *fonte grise* et la *fonte blanche*.

La fonte grise a une couleur qui varie du noir au gris clair; elle se laisse limer, tourner, forer avec facilité, et supporte sans se briser le choc du marteau. Sa densité varie de 6,69 à 7,05; elle ne fond qu'à 1200°, mais devient très-fluide; elle est par suite éminemment propre au moulage.

La fonte blanche a l'éclat métallique et une belle couleur blanche; elle est très-cassante, et très-difficile à limer, ou à forer. Sa densité varie de 7,44 à 7,84; elle est plus fusible que la fonte grise, elle fond entre 1050 et 1100°, mais comme elle constitue alors un liquide peu fluide, elle se moule très-mal; seulement elle est très-propre à l'affinage.

Les fontes grises ou blanches sont des carbures de fer; elles contiennent environ 95 pour 100 de fer, 2 à 5 pour 100 de carbone et des quantités variables, mais ordinairement très-petites de silicium, de soufre, de phosphore, d'azote, de manganèse et de métaux alcalino-terreux et terreux.

Les fontes qui renferment des proportions sensibles de soufre et de phosphore sont blanches; il en est de même des fontes riches en manganèse; toutefois ces dernières sont faciles à reconnaître à leur structure lamellaire (fontes lamelleuses).

Les fontes grises sont d'ordinaire plus riches en silicium que les fontes blanches.

Il en résulte qu'un même haut fourneau, dans lequel on emploie le même minerai, le même fondant et le même combustible, peut fournir l'une ou l'autre de ces deux espèces de fonte, suivant son allure, c'est-à-dire suivant la température à laquelle s'opère la réduction du minerai. La température est-elle très-élevée, la silice du laitier est en partie décomposée par le fer, et l'on obtient une fonte riche en silicium, c'est-à-dire de la fonte grise. On produira au contraire de la fonte blanche, contenant moins de silicium, lorsque la température sera moins élevée.

C'est encore pour la même raison qu'étant donné un haut fourneau produisant de la fonte grise, on peut lui faire produire de la fonte blanche en chargeant un excès de minerai par rapport au charbon.

Les fontes exemptes de soufre et de phosphore et peu riches en manganèse ou en silicium sont tantôt blanches et tantôt grises, suivant qu'elles ont été refroidies brusquement ou lentement. Ainsi de la fonte grise coulée dans des moules en fer, où elle se solidifie brusquement, se transforme en fonte blanche; réciproquement une fonte blanche fondue et refroidie lentement donne de la

fonte grise. On peut donc dire que la fonte blanche est souvent de la fonte trempée et la fonte grise de la fonte recuite.

Les fontes renferment le carbone à deux états différents : à l'état de carbone interposé ou graphite et à l'état de carbone combiné au fer. Lorsqu'on attaque une fonte par un acide, le graphite reste comme résidu, tandis que la seconde variété de carbone se dégage sous forme d'hydrocarbures, présentant une odeur fétide. On trouve ainsi environ 2 pour 100 de carbone combiné et 3 pour 100 de carbone à l'état de graphite.

Il ne paraît pas exister de différence bien sensible entre la quantité de carbone interposé, contenu dans les différentes fontes, cependant les fontes grises semblent renfermer un peu plus de graphite que les fontes blanches.

Usages des fontes. — La fonte grise est principalement employée à la production, par moulage, des différentes pièces de machines, des différents objets en fonte.

Les pièces de grandes dimensions, telles que colonnes, etc. qui n'exigent pas un grand fini dans leur confection, sont obtenues en recevant directement la fonte qui s'écoule du haut fourneau dans des moules en sable sec de formes appropriées; c'est ce que l'on appelle le moulage de première fusion.

Lorsqu'il s'agit, au contraire, d'obtenir des petits objets, dont le moulage est plus délicat et qui demandent plus de précision, on refond la fonte dans de petits fourneaux à cuve appelés *cu-bilots* (fig 42), au sortir desquels cette fonte est reçue dans des poches en fer, garnies intérieurement d'argile (fig. 43), et coulée dans des moules en sable, dont toutes les parties sont maintenues par des châssis en fer.

La fonte blanche est le plus souvent transformée en fer, à l'aide de méthodes que nous allons décrire; si elle est manganésifère, elle donne facilement des fers exemptes de silicium, et très-propres à la fabrication de l'acier.

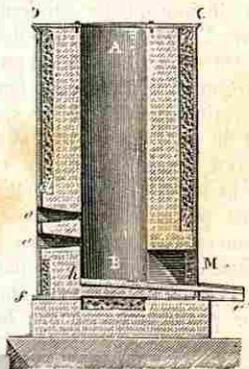


Fig. 42.



Fig. 43.

Affinage de la fonte.

La fonte est affinée dans des usines qui portent le nom de *forges*. Le but de l'affinage est de décarburer la fonte et de transformer le silicium qu'elle contient en acide silicique, qui forme ensuite avec l'oxyde de fer du silicate de fer.

On obtient ce résultat en dirigeant un courant d'air sur la fonte fortement chauffée ou fondue : le carbone, le silicium et une certaine quantité de fer s'oxydent. Si la fonte contenait du soufre et du phosphore, l'oxydation les séparerait également du fer sous forme d'acide sulfureux et d'acide phosphorique qui passerait dans les scories; mais cette élimination est délicate et détermine une perte considérable de fer. Aussi n'affine-t-on que des fontes pauvres en soufre et en phosphore. Celles qui en renferment beaucoup ne donnent jamais que des fers de mauvaise qualité.

Plus on prolonge l'oxydation de la fonte, plus les silicates de fer produits deviennent basiques; mais en mettant ces silicates basiques en contact avec de la fonte à haute température, ils en oxydent le carbone et le silicium, et sont ramenés à un degré de basicité moins élevé.

C'est cette action de l'air et des scories basiques que l'on utilise dans l'affinage de la fonte.

On affine la fonte par deux procédés différents :

- 1° L'affinage au charbon de bois, qui s'opère dans de petits foyers, ou *feux d'affinerie* : on le nomme souvent *procédé comtois*;
- 2° La méthode anglaise, qui s'exécute dans des fours à *pudler* chauffés à la houille.

Nous décrivons d'abord le premier procédé.

Affinage par le procédé comtois. — Avant de soumettre la fonte à l'affinage, on commence dans quelques usines par la faire fondre, on la coule dans des rigoles plates, et on la brise en morceaux. Cette opération préliminaire porte le nom de *mazéage*.

Un foyer ou feu d'affinerie comtois est une cavité prismatique à base rectangulaire horizontale, limitée par quatre parois verticales formées de plaques de fonte, et assez semblable aux forges catalanes. On y brûle du charbon de bois, et la température est assez élevée pour qu'on puisse décarburer la fonte, souder toutes les parties du métal purifié, le forger et l'étirer en barres.

L'air qui doit déterminer la combustion du charbon est introduit dans le foyer au moyen d'une ou deux tuyères qui traversent une des parois verticales du creuset appelée *varme*.

Lorsque le foyer est rempli de charbon incandescent, on fait avancer la fonte sur des rouleaux au-dessus du foyer; elle entre en fusion et tombe au fond du creuset sous forme de gouttelettes qui s'oxydent à leur surface en passant devant la tuyère. La fonte

est ordinairement mélangée à une certaine quantité de scories basiques et d'oxyde de fer.

On peut diviser l'affinage en deux périodes. Dans la première, la fonte se trouve en présence de l'oxyde de fer qui la décarbure par son oxygène en se réduisant lui-même (M. Chevreul). Tous les efforts de l'ouvrier tendent donc à multiplier les contacts de la fonte et de l'oxyde de fer.

Dans la seconde période, le métal, en partie décarburé, qui se réunit au fond du creuset, est déjà moins fusible que la fonte. On le soulève à l'aide d'un ringard, et on le présente au vent de la tuyère; on détermine dans ces conditions une nouvelle fusion et une nouvelle décarburation, en même temps que le silicium, qui s'est oxydé ainsi qu'une certaine quantité de fer, passe à l'état de silicate de fer.

Alors l'ouvrier *avale la loupe*, c'est-à-dire qu'il réunit avec son

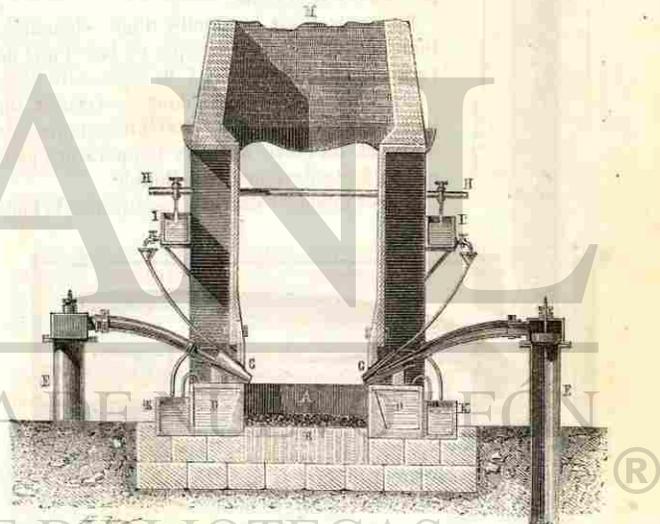


Fig. 44.

ringard toutes les parties de fer affiné, pour en former une loupe qu'il porte ensuite sous un marteau; c'est ce l'on appelle *cingler la loupe*. Cette dernière opération a pour but d'extraire du métal toutes les scories et de souder le fer à lui-même.

La loupe est partagée en *lopins*, qui sont réchauffés au rouge soudant et étirés ensuite sous le marteau.

Affinage à la houille par le procédé anglais. — L'emploi du

coke dans les hauts fourneaux a dû faire penser à tirer parti de ce combustible ou de la houille, dans l'affinage de la fonte. Ce procédé a pris naissance en Angleterre, où la houille et le coke sont les seuls combustibles dont on puisse disposer. Mais cette opération ne pouvait se faire dans les foyers ordinaires d'affinage, parce que le métal en contact prolongé avec le coke se sulfure et devient cassant.

On a remplacé alors les feux d'affinage par des fours dans lesquels la fonte est chauffée par la flamme seule du combustible.

Dans ce procédé, l'affinage comprend deux opérations. La première se fait dans les *fineries*, qui ressemblent beaucoup aux foyers d'affinage; la seconde, dans un four à réverbère qui porte le nom de *four à puddler*.

Les *fineries* (fig. 44) se composent d'un creuset revêtu intérieurement de plaques de fonte recouvertes d'argile et portant un trou par lequel on fait couler les scories et la fonte.

Le creuset est surmonté d'une cheminée. Deux tuyères placées presque en face l'une de l'autre amènent le vent à la surface du bain.

On introduit du coke dans le creuset sur lequel on pose 1000 à 1200 kilogrammes de fonte, et on élève assez la température pour que la fonte devienne très-liquide.

Sous l'influence du vent des tuyères, la fonte



Fig. 45.

s'oxyde et peu à peu se recouvre d'une scorie plus légère que ce métal. Cette scorie renferme la majeure partie du silicium et des métaux étrangers à la fonte avec un peu d'oxyde de fer.

Au bout d'une heure et demie environ, on coule la fonte dans un bassin large et peu profond, et on la refroidit avec de l'eau pour qu'elle devienne cassante. On obtient ainsi le *fine métal*.

Pour décarburer complètement la fonte, on la chauffe ensuite dans le four à *puddler* en la brassant continuellement avec des scories riches en fer et des battitures; cette opération a pour but de

faire réagir l'oxyde de fer sur la fonte afin de brûler complètement le carbone qu'elle contient.

La sole du four à *puddler* (fig. 45) est légèrement inclinée: elle est faite en briques très-réfractaires; on la recouvre ordinairement de scories broyées ou de sable.

A mesure que l'opération avance, on voit la fonte prendre une consistance de plus en plus pâteuse; on dit dans ce cas qu'elle *prend nature*; elle dégage de l'oxyde de carbone; lorsque la décarburation est opérée, on porte la température au blanc soudant: on forme avec le fer une *balle* ou *loupe* que l'on porte d'abord sous le marteau à cingler et ensuite sous les *cylindres dégrossisseurs* (fig. 46).

Les cylindres sont cannelés et présentent des rainures dont la section diminue successivement. On introduit le fer cinq ou six fois entre les cannelures, en suivant leur ordre de décroissement *a, b, c*; on réduit ainsi le fer en barres ordinairement méplates. La pression exercée par les cylindres est si énergique, que les scories jaillissent avec force, et que le fer se laisse comprimer en quelque sorte comme une éponge.

Après le travail de l'affinage, on retrouve dans les scories le silicium, le phosphore, le soufre qui existaient primitivement dans la fonte.

Pour terminer l'affinage du fer, on le coupe lorsqu'il est encore rouge; on en forme des paquets que l'on porte au blanc soudant dans le *four à réchauffer*, et que l'on soumet de nouveau à l'action des cylindres, dont les cannelures vont en diminuant progressivement, et varient de forme suivant celle des échantillons que l'on veut obtenir. Cette opération porte le nom de *corroyage*; on fait souvent subir au fer puddlé un second et même un troisième corroyage.

Aciers.

On donne le nom d'*acier* à une combinaison de fer et de carbone, dans laquelle la proportion de carbone ne dépasse jamais un centième. L'acier

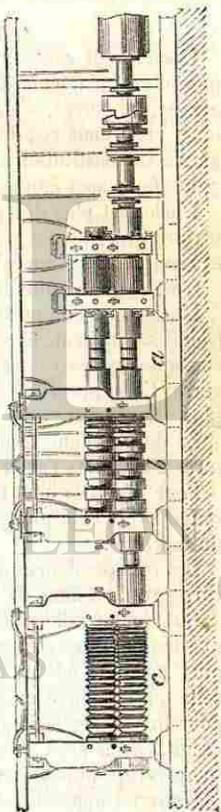


Fig. 46

coke dans les hauts fourneaux a dû faire penser à tirer parti de ce combustible ou de la houille, dans l'affinage de la fonte. Ce procédé a pris naissance en Angleterre, où la houille et le coke sont les seuls combustibles dont on puisse disposer. Mais cette opération ne pouvait se faire dans les foyers ordinaires d'affinage, parce que le métal en contact prolongé avec le coke se sulfure et devient cassant.

On a remplacé alors les feux d'affinage par des fours dans lesquels la fonte est chauffée par la flamme seule du combustible.

Dans ce procédé, l'affinage comprend deux opérations. La première se fait dans les *fineries*, qui ressemblent beaucoup aux foyers d'affinage; la seconde, dans un four à réverbère qui porte le nom de *four à puddler*.

Les *fineries* (fig. 44) se composent d'un creuset revêtu intérieurement de plaques de fonte recouvertes d'argile et portant un trou par lequel on fait couler les scories et la fonte.

Le creuset est surmonté d'une cheminée. Deux tuyères placées presque en face l'une de l'autre amènent le vent à la surface du bain.

On introduit du coke dans le creuset sur lequel on pose 1000 à 1200 kilogrammes de fonte, et on élève assez la température pour que la fonte devienne très-liquide.

Sous l'influence du vent des tuyères, la fonte



Fig. 45.

s'oxyde et peu à peu se recouvre d'une scorie plus légère que ce métal. Cette scorie renferme la majeure partie du silicium et des métaux étrangers à la fonte avec un peu d'oxyde de fer.

Au bout d'une heure et demie environ, on coule la fonte dans un bassin large et peu profond, et on la refroidit avec de l'eau pour qu'elle devienne cassante. On obtient ainsi le *fine métal*.

Pour décarburer complètement la fonte, on la chauffe ensuite dans le four à *puddler* en la brassant continuellement avec des scories riches en fer et des battitures; cette opération a pour but de

faire réagir l'oxyde de fer sur la fonte afin de brûler complètement le carbone qu'elle contient.

La sole du four à *puddler* (fig. 45) est légèrement inclinée: elle est faite en briques très-réfractaires; on la recouvre ordinairement de scories broyées ou de sable.

A mesure que l'opération avance, on voit la fonte prendre une consistance de plus en plus pâteuse; on dit dans ce cas qu'elle *prend nature*; elle dégage de l'oxyde de carbone; lorsque la décarburation est opérée, on porte la température au blanc soudant: on forme avec le fer une *balle* ou *loupe* que l'on porte d'abord sous le marteau à cingler et ensuite sous les *cylindres dégrossisseurs* (fig. 46).

Les cylindres sont cannelés et présentent des rainures dont la section diminue successivement. On introduit le fer cinq ou six fois entre les cannelures, en suivant leur ordre de décroissement *a, b, c*; on réduit ainsi le fer en barres ordinairement méplates. La pression exercée par les cylindres est si énergique, que les scories jaillissent avec force, et que le fer se laisse comprimer en quelque sorte comme une éponge.

Après le travail de l'affinage, on retrouve dans les scories le silicium, le phosphore, le soufre qui existaient primitivement dans la fonte.

Pour terminer l'affinage du fer, on le coupe lorsqu'il est encore rouge; on en forme des paquets que l'on porte au blanc soudant dans le *four à réchauffer*, et que l'on soumet de nouveau à l'action des cylindres, dont les cannelures vont en diminuant progressivement, et varient de forme suivant celle des échantillons que l'on veut obtenir. Cette opération porte le nom de *corroyage*; on fait souvent subir au fer puddlé un second et même un troisième corroyage.

Aciers.

On donne le nom d'*acier* à une combinaison de fer et de carbone, dans laquelle la proportion de carbone ne dépasse jamais un centième. L'acier

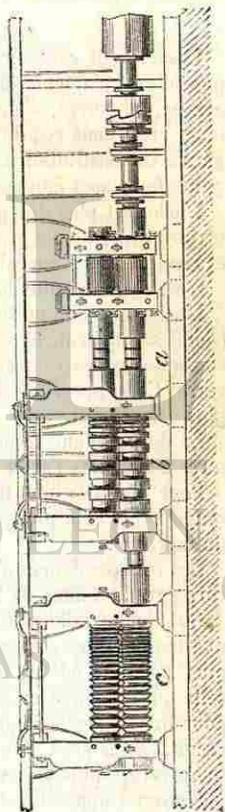


Fig. 46

contient plus de charbon que le fer du commerce et moins que la fonte.

Voici la composition de quelques aciers :

	Anglais, 1 ^{re} qualité.	Isère.	Français, 1 ^{re} qualité.	Français, 2 ^e qualité.
Carbone.....	0,62	0,65	0,65	0,94
Silicium.....	0,03	0,00	0,04	0,08
Phosphore.....	0,03	0,08	0,07	0,11
Fer.....	99,32	99,27	96,24	98,87
	100,00	100,00	100,00	100,00

(Gay-Lussac.)

L'acier peut contenir en outre de petites quantités d'azote, de phosphore, d'arsenic, de soufre, d'aluminium, de chlore, de manganèse, de cuivre, d'antimoine, de tungstène, de vanadium, de titane, etc. ; mais ces différents corps sont considérés comme étrangers à la constitution véritable de l'acier. Les minerais de fer manganésifères sont éminemment propres à la fabrication de l'acier.

L'acier est plus dur que le fer ; il peut prendre un beau poli, sa texture présente des grains très-fins, égaux et serrés. Il est sonore et rend des sons agréables.

C'est un métal plus fusible et moins malléable que le fer.

L'acier que l'on porte à une température rouge, et que l'on refroidit subitement, éprouve le phénomène de la *trempe* ; il devient élastique, excessivement dur, très-cassant, et peut même rayer le verre. Cette propriété de l'acier est celle dont les arts tirent le plus grand parti.

La dureté d'une trempe dépend de la différence des températures auxquelles l'acier a été porté avant et après cette opération.

Pour produire une trempe très-dure, il faut porter l'acier au rouge blanc et le plonger dans de l'eau très-froide, ou mieux dans du mercure.

Les trempes douces s'obtiennent en refroidissant l'acier dans des corps gras ou dans de la résine en fusion.

Quelquefois, dans les arts, on trempe l'acier en le chauffant à une température élevée et en le refroidissant subitement. Mais, le plus souvent, on fait subir à l'acier une trempe plus forte que celle qu'il doit garder, et on le recuit à des températures variables pour lui donner le degré de dureté que l'on désire. Pendant le recuit, l'acier perd d'autant plus de dureté qu'on le chauffe à une température plus élevée.

L'ouvrier apprécie le point convenable pour le recuit, en profitant de la propriété que présente l'acier de prendre des teintes qui varient avec la température à laquelle il a été exposé.

Ces teintes sont dues à la formation d'une couche très-mince

d'oxyde de fer qui produit les phénomènes des anneaux colorés. La chaleur donne à l'acier les teintes suivantes :

A 220°, jaune clair ;
245°, jaune d'or ;
255°, brun ;
265°, pourpre ;
285 à 290°, bleuâtre ;
300°, indigo ;
320°, vert d'eau.

Les rasoirs, les canifs sont recuits au jaune ; les ciseaux, les couteaux se recuisent au brun ; les ressorts de montres, au bleu ; les ressorts de voitures, au rouge brun.

L'acier éprouve par la trempe une modification comparable à celle de la fonte. Après la trempe, le carbone ne se trouve plus dans le même état qu'avant cette opération. En effet, l'acier non trempé, traité par un acide, se dissout en laissant un résidu très-sensible de graphite ; avec l'acier trempé le carbone se dégage à l'état de carbure d'hydrogène.

La trempe fait aussi varier la densité de l'acier. Avant la trempe, la densité de l'acier est 7,738, et après elle devient 7,704.

On divise les aciers en quatre variétés principales : l'acier naturel, l'acier de cimentation, l'acier fondu, l'acier damassé, puis ensuite l'acier puddlé et l'acier corroyé.

Pour obtenir l'acier, on a recours à deux procédés complètement distincts : 1° on peut décarburer partiellement la fonte ; c'est ainsi qu'on prépare l'acier naturel et l'acier puddlé ; 2° on peut aussi carburer le fer, on a alors l'acier de cimentation.

Acier naturel. — Cet acier porte souvent aussi le nom d'acier de forge ou d'acier de fonte. On l'obtient en affinant incomplètement la fonte au contact de l'air ou sous l'influence de l'oxyde de fer qui la décarburent. La fonte contient plus de carbone que l'acier ; on comprend donc qu'en enlevant à la fonte une certaine partie de son carbone, on puisse la transformer en acier. Dans la préparation de l'acier naturel, on emploie toujours de la fonte manganésifère.

L'opération se fait dans un foyer comparable aux feux d'affinerie, contenant la fonte en fusion que l'on maintient pendant quelques heures sous une couche de scories riches en oxyde de fer. Quand l'affinage est jugé suffisant, on martèle cet acier et on le réduit en barres.

Cet acier est principalement employé à la confection des instruments aratoires.

Dans l'extraction du fer par la méthode catalane, on carbure quelquefois assez le fer pour le transformer en acier naturel.

On prépare depuis quelques années un acier qui porte le nom d'*acier puddlé*, que l'on obtient en puddlant incomplètement, dans les fours à puddler ordinaires, une fonte manganésifère de bonne qualité.

Acier de cémentation. — La cémentation est une opération dans laquelle on aère le fer en le chauffant pendant longtemps au contact du charbon en poudre. Le fer se combine alors avec 1 centième environ de carbone, et se transforme en acier.

On se sert, pour la cémentation de caisses en terre ou en briques réfractaires, qui sont placées de telle manière dans le fourneau que la flamme les enveloppe de tous côtés. Les caisses sont remplies de couches alternatives d'une matière charbonneuse, nommée *cément*, et de barreaux de fer; les barreaux métalliques ne doivent pas se toucher. On place dans les caisses des tiges de fer nommées *éprouvettes*, que l'on retire de temps en temps, et dont on se sert pour apprécier les progrès de la cémentation. La température ne doit pas être assez élevée pour faire entrer l'acier en fusion. L'opération dure de 12 à 15 jours.

On a beaucoup varié d'opinion sur la nature des ciments qui conviennent le mieux pour la production de l'acier; on ajoute ordinairement au charbon une petite quantité de cendres et de sel marin.

On cimente quelquefois de petites pièces de fer par un procédé qui porte le nom de *trempe en paquets*, et qui consiste à chauffer dans des caisses de tôle de fer, de fonte ou de terre, des objets de fer avec un ciment composé de charbon, de suie, de cendres et de sel marin.

L'acier de cémentation est ordinairement recouvert d'ampoules; c'est ce qui lui fait donner dans le commerce le nom d'*acier poule*.

Lorsqu'on veut diminuer la dureté de la surface d'un acier, qu'on le destine, par exemple, au travail du burin, on le chauffe, pendant cinq ou six heures, à une chaleur blanche, dans de la limaille de fer.

Les méthodes de fabrication de l'acier de cémentation et surtout de l'acier naturel donnent rarement un acier homogène, tenace et élastique. Lorsqu'on ne veut pas, ou qu'on ne peut pas le ramener par la fusion à une homogénéité parfaite, il est nécessaire de le *corroyer* d'une manière analogue à celle qui est employée pour le fer. Cet acier prend dans le commerce le nom d'*acier corroyé*.

Acier fondu. — Cet acier est le plus homogène et le plus estimé. On l'obtient en fondant, dans des creusets brasqués, de l'acier de cémentation coupé en petites barres et recouvert de charbon. Quand l'acier est devenu liquide, on le coule dans des lingotières en fonte, puis on le martèle et on l'étire en barres. Il

est très-dur; il peut prendre un peau poli, et présente souvent la propriété précieuse de se tremper par la seule action de l'air. Nous donnons dans la figure 47 le fourneau qui sert à fondre l'acier dans des creusets d'argile réfractaire.

Acier damassé. — On donne ce nom à une variété d'acier qui se recouvre d'une espèce de moiré lorsqu'on le traite par des acides étendus: on le nomme souvent *acier Wootz* ou *acier indien*.

On obtient un acier propre au damassage en laissant refroidir lentement de l'acier riche en carbone; il se forme alors dans la masse des carbures de fer en proportions définies qui peuvent cristalliser et apparaître ensuite par l'action des acides (M. Bréant).

On a obtenu également un acier damassé comparable à l'acier Wootz, en fondant du fer de bonne qualité avec 2 centièmes de noir de fumée ou de coke. Lorsqu'on se sert de ce dernier charbon, l'acier contient en général quelques millièmes d'aluminium; on a du reste signalé la présence de ce métal dans plusieurs aciers damassés venant de l'Inde.

On forme également des aciers damassés, en alliant à l'acier ordinaire du chrome, du platine, de l'aluminium.

On a fabriqué de très-belles lames damassées en alliant à de l'acier de petites quantités de tungstène ou de molybdène (le duc de Luynes). La méthode la plus sûre pour obtenir un acier propre au damassage, consiste à fondre dans un creuset réfractaire 5 kilogrammes de fer très-pur avec 1/12 de graphite, 1/32 de battitures de fer, 1/24 de dolomie servant de flux. Pour faire apparaître le damassage, on décape l'acier avec du sulfate d'alumine. L'acier damassé ainsi préparé paraît être beaucoup plus dur que le meilleur acier fondu (M. Anocoff).

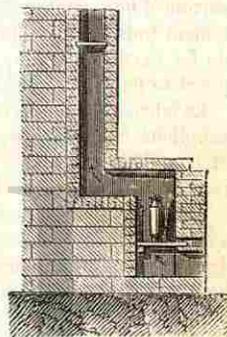


Fig. 47.

Procédé Bessemer.

La méthode métallurgique due à M. Bessemer a pour but d'obtenir directement de l'acier fondu en faisant passer un courant d'air dans la fonte liquide. La découverte capitale de M. Bessemer est d'avoir reconnu que ce courant d'air traversant une masse de fonte liquide, loin de la refroidir comme on aurait pu le croire, l'échauffe, au contraire, par suite de la combustion des corps plus oxydables que le fer qui se trouvent dans la fonte.

La disparition de ces corps se fait successivement et dans un

ordre qui dépend de leur oxydabilité et de leur affinité pour le fer.

Ce nouveau procédé d'affinage n'exige donc aucune consommation de charbon; les métalloïdes contenus dans la fonte sont les véritables combustibles qui, en s'oxydant, produisent la température utile à l'opération.

Lorsqu'une fonte contient les éléments de l'acier, et en outre des corps nuisibles que le courant d'air peut enlever sans détruire l'aciération, l'acier Bessemer est obtenu immédiatement, en arrêtant l'affinage au moment où les corps inutiles ont été oxydés.

Mais, dans la plupart des cas, pour produire un acier pur et surtout d'une qualité déterminée, on a intérêt à éliminer complètement tous les métalloïdes qui existent dans la fonte, à produire du fer oxydé ou brûlé; on reconstitue ensuite l'acier en mélangeant le fer fondu avec une fonte aciéreuse.

La fabrication de l'acier par la méthode Bessemer est alors d'une simplicité merveilleuse; elle revient à introduire dans du fer fondu, et complètement affiné, des quantités variables de matières aciéreuses qui se trouvent dans une fonte convenablement choisie.

L'appareil dans lequel se fait l'élaboration, et auquel M. Bessemer a donné le nom de *convertisseur* (*converter*), consiste en une sorte de cubilot mobile autour d'un axe horizontal formé de plaques de tôle boulonnées et garni intérieurement de terre réfractaire (fig. 48).

Le fond de ce cubilot porté une plaque de fonte trouée, destinée

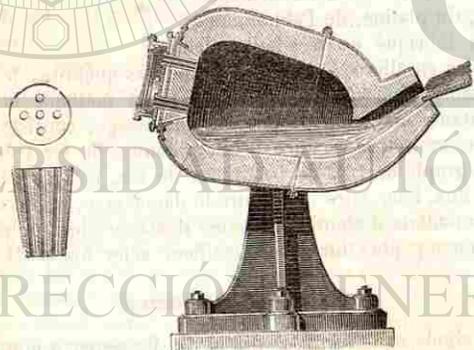


Fig. 48.

à laisser passer les tuyères qui y sont vissées par leur partie inférieure, et qui viennent déboucher au fond du vase, en restant entourées de lut réfractaire. Au-dessous des tuyères se trouve un cylindre métallique, fermé par une plaque de fonte clavetée, de même dimension que celle qui supporte les tuyères : l'air y est

amené par un tuyau qui permet aux tuyères de conserver leur activité, quelle que soit la position de l'appareil. Le dôme porte une ouverture par laquelle s'échappent les étincelles.

La manœuvre de l'appareil est faite au moyen d'engrenages mus à la main, ou à l'aide de machines. La cornue est d'abord remplie de charbons allumés, dont on entretient la combustion très-active, jusqu'à ce que l'intérieur de la cornue ait acquis une température très-élevée. On renverse alors l'appareil pour le débarrasser du charbon qu'il contient; puis, en lui donnant la position qui est indiquée dans la figure 48, où son axe est horizontal, on y fait arriver la fonte par une conduite; on donne au vent toute sa force, on relève l'appareil dans la position de l'axe vertical, et l'opération commence.

La première impression de l'air sur la fonte produit un grand nombre d'étincelles : au bout de quelques minutes, on voit apparaître une flamme assez courte, rougeâtre, qui va sans cesse en croissant et en s'éclaircissant pendant la durée de l'opération. Avec quelque habitude, on trouve dans cette flamme des indications précieuses pour la conduite de l'opération.

On peut, comme en Suède, arrêter la soufflerie, et par conséquent l'oxydation du métal, lorsque la fonte est arrivée au point de transformation où elle est convertie en acier.

Mais, en général, on préfère dépasser ce point, et on continue le courant d'air jusqu'à ce que la cessation presque subite de la flamme brillante et volumineuse indique l'instant où la fonte est sur le point de se transformer en fer. On ajoute alors au métal une quantité déterminée de bonne fonte au bois manganésée, ordinairement $\frac{1}{10}$. L'appareil est relevé pendant un instant; le métal est soumis à l'action d'un courant d'air rapide qui opère le mélange de la fonte et du fer, puis versé dans une grande poche en fer. Cette poche, enduite d'argile réfractaire, est percée d'une ouverture à la partie inférieure. Cette ouverture est fermée par une soupape conique en terre réfractaire pouvant se manœuvrer facilement. On transporte, au moyen d'une grue, l'acier en fusion au-dessus des moules; on soulève la soupape, et l'acier fondu s'écoule, tout à fait exempt de scories, en un jet vertical, tombant directement au fond des moules sans en toucher les parois.

Nos fontes françaises non phosphoreuses, fabriquées au coke ou au charbon de bois, donnent des aciers excellents, lorsqu'on les traite avec intelligence dans le nouvel appareil.

La production de l'acier fondu en grande masse, obtenu avec des fontes au coke par le procédé Bessemer, est une véritable révolution métallurgique dont nous devons faire ressortir ici toute l'importance.

M. Frey a développé les avantages du nouveau mode d'aciération dans le rapport qu'il a publié à la suite de l'Exposition uni-

verselle de Londres de 1862. Nous empruntons à ce travail les considérations suivantes :

Les aciers fondus sont produits par des méthodes différentes, parmi lesquelles on peut citer : 1° la fusion de l'acier cimenté; 2° l'aciération au creuset de fers aciéreux, par un mélange de charbon et d'oxyde de manganèse; 3° la fusion d'un mélange de fonte et de fer aciéreux; 4° le procédé Bessemer.

Les trois premières méthodes peuvent donner sans aucun doute des résultats excellents, mais la fusion de l'acier n'a encore été obtenue d'une manière pratique qu'au creuset contenant 20 kilogrammes d'acier.

Lorsqu'il s'agit de couler une grosse pièce d'acier, pesant par exemple 10,000 kilogrammes, on comprend toutes les difficultés que présente le maniement de 500 creusets chauffés dans 125 fours qui doivent donner au même moment l'acier convenablement fondu.

En outre, la préparation de l'acier fondu par les méthodes anciennes exige toujours l'emploi de fers spéciaux, aciéreux, d'un prix très-élevé, et une consommation de combustible considérable qui, en partant du minerai, représente en poids six à sept fois celui de l'acier produit.

La méthode Bessemer présente les avantages suivants :

1° L'acier Bessemer, convenablement préparé, offre toutes les qualités que l'industrie, la guerre et la marine peuvent demander à l'acier fondu en grande masse; il est homogène, plus dur et plus résistant que le fer; comme il résulte du mélange du fer fondu avec une fonte aciéreuse, il peut être produit avec tous les degrés de dureté qu'exigent les applications, en modifiant les proportions de fer et de fonte.

2° L'acier Bessemer qui se produit à une température très-élevée, qui est celle de la fusion du fer, est très-fluide au moment de sa formation; il ne contient dans sa masse qu'un petit nombre de bulles; on peut donc le couler rapidement dès qu'il sort de l'appareil et donner ainsi à l'acier une première forme qui est achevée ensuite, presque sans déchet, par le martelage ou le laminage.

3° L'aciération Bessemer est une des opérations les plus simples de la métallurgie; elle se fait en quelques minutes et peut être confiée à des ouvriers même peu habiles; elle présente la régularité d'une réaction chimique et ne dépend plus des tours de main ou de l'adresse de l'ouvrier; elle remplace toutes les opérations si longues de l'aciération, qui sont l'affinage pour le fer, la cimentation et la fusion au creuset.

4° Les appareils Bessemer donnent, suivant leur capacité, de 1,000 à 3,000 et 10,000 kilogrammes d'acier, et permettent d'obtenir, en combinant plusieurs de ces appareils et en réunissant leur production, des masses énormes d'acier fondu. Un atelier

Bessemer, contenant deux appareils de 3,000 kilogrammes, remplace 6 à 7 foyers d'affinage, 9 fours à puddler travaillant pendant vingt quatre heures, et 300 creusets pour la fusion de l'acier.

5° Presque toutes les fontes au coke non phosphoreuses et peu sulfureuses peuvent être employées dans l'aciération Bessemer.

C'est là le point important du nouveau procédé qui doit être pris en très-sérieuse considération par tous les pays qui ne possèdent pas de minerais à acier, et chez lesquels le combustible est rare.

La consommation du combustible dans le procédé Bessemer, en y comprenant le chauffage des appareils, n'atteint pas les $\frac{8}{10}$ du poids de l'acier obtenu; tandis que, dans l'ancienne méthode, le poids du combustible employé est six à sept fois plus fort que celui de l'acier produit.

Procédé Siemens Martin. — Réaumur, dès 1722, avait indiqué, comme moyen simple d'obtenir de l'acier, d'incorporer du fer dans un bain de fonte. Ce moyen fut essayé à plusieurs reprises sans succès, mais depuis quelques années l'emploi des gazogènes Siemens a permis de développer une température suffisamment élevée dans les fours où s'effectue l'opération, tout en évitant dans l'atmosphère de ces fours un excès d'air ou un excès de gaz réducteurs.

Le four Martin est un four à réverbère à sole creuse, chauffé par les gaz provenant d'un gazogène Siemens; on y introduit à la fois de 900 à 1,000 kilogrammes de fonte, et quand cette fonte est parfaitement liquide, on y ajoute du fer préalablement porté au rouge blanc. On emploie pour cet usage tantôt du vieux fer, tantôt du fer fabriqué spécialement au four à puddler. On incorpore de cette façon, par 100 kilogrammes à la fois, de 1,600 à 1,700 kilogrammes de fer, qui doivent se dissoudre rapidement et sans qu'il soit besoin d'effectuer aucun brassage.

La quantité de carbone qui se trouvait dans les 1,000 kilogrammes de fonte, se répartit ainsi dans les 2,600 kilogrammes de métal obtenu, lequel est devenu de l'acier; en même temps le métal s'affine, grâce à la température considérable du four.

Comme un peu de carbone a pu disparaître pendant la durée assez longue de l'opération (six à dix heures), on prélève à l'aide d'une cuiller un échantillon du métal dont on essaie la dureté et la malléabilité, et au besoin, on ajoute une petite quantité de fonte miroitante très-carburée, afin d'obtenir pour l'acier la qualité désirée.

Nouvelle théorie de l'aciération.

M. Frey a publié dans ces dernières années une nouvelle théorie de l'aciération qui peut être résumée de la manière suivante :

Au lieu de considérer l'acier comme un carbure de fer contenant quelques millièmes de carbone, il faut d'abord admettre l'existence d'une famille d'aciers fournis par la combinaison de plusieurs corps simples avec le fer : on arrive alors à la définition suivante de l'acier :

Un acier est la première modification que le fer peut éprouver lorsqu'il se combine seulement à quelques millièmes d'un corps simple.

Il paraît impossible de donner à l'acier une autre définition et de chercher à le caractériser par quelques-unes de ses propriétés physiques, telles que l'action de la trempe, la fusibilité, l'élasticité ou la nature du grain ; car tous ces caractères varient avec la nature du corps simple qui a produit l'acier.

Ainsi, on fabrique aujourd'hui des quantités considérables d'aciers fondus présentant le grain, la fusibilité, la ténacité du meilleur acier et qui n'éprouvent aucun durcissement par la trempe.

Cette théorie est applicable à la fonte.

Au lieu d'envisager la fonte comme une combinaison définie de fer et de carbone, il faut admettre l'existence d'une famille de fontes formées par la combinaison de plusieurs corps simples avec le fer : on définit alors la fonte de la manière suivante :

Une fonte est la seconde modification que le fer éprouve lorsqu'il s'unit à une quantité de corps simples plus forte que celle qui existe dans l'acier : cette modification précède la combinaison définie ; elle est en général caractérisée par une fusibilité du composé, qui est plus grande que celle de l'acier correspondant.

Tous ces états aciéreux et fonteux ne sont pas particuliers au fer : d'autres métaux peuvent, comme le fer, éprouver par l'action des différents corps simples des modifications comparables à celles qui viennent d'être examinées.

Les études sur l'aciérotation ne sont donc pas seulement intéressantes par les grandes questions industrielles qu'elles soulèvent, mais aussi par les considérations théoriques qui s'y rattachent. On voit en effet que les fontes et les aciers constituent une classe nombreuse de composés produits par des quantités de corps qui paraissent souvent négligeables dans les réactions chimiques, et que l'aciérotation appartient à un ordre de phénomènes fort remarquables qui précèdent les combinaisons définies (Fremy).

Il est possible de cémenter rapidement le fer en le chauffant au rouge dans un courant de cyanogène ou plus généralement d'un gaz carburé indécomposable par la chaleur à la température de l'expérience, mais décomposable par le fer par suite de l'affinité de ce métal pour le carbone. Dans ce cas, les deux corps se combinent immédiatement et, de la surface du fer, le

carbone passe peu à peu dans la profondeur. Il se produit nécessairement des cyanures dans les caisses de cémentation, puisque les alcalis du bois ou de la cendre se trouvent en présence du charbon et de l'azote contenu dans le carbone ou dans les gaz de la caisse. Ces vapeurs de cyanure doivent agir sur le fer comme le cyanogène, et la cémentation doit marcher d'autant mieux qu'ils ont plus de facilité à se former. Aussi, en ajoutant au charbon du carbonate de baryte, matière facile à transformer en cyanure, obtient-on une prompte cémentation (M. Caron).

Analyse des fontes et des aciers.

Les fontes et les aciers peuvent contenir, outre le fer et le carbone, des proportions variables de silicium, d'aluminium, de manganèse, de phosphore et de soufre.

Dosage du silicium.

On dissout la fonte ou l'acier dans l'eau régale ou mieux dans un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique ; on évapore la liqueur à sec ; le résidu est mêlé avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de soude, on le chauffe au rouge dans un creuset de platine, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, et on évapore de nouveau à sec ; la silice devient insoluble ; on la lave avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et on la pèse ; le poids du silicium est déduit de la quantité de silice qu'on détermine de cette manière.

Dosage du carbone.

Le carbone peut exister à deux états : à l'état libre constituant le graphite et à l'état combiné. Pour avoir cette seconde variété de carbone, on déduit du poids du carbone total celui du graphite trouvé dans une autre expérience.

Carbone total. — Les méthodes employées peuvent être classées en deux groupes : dans les uns, on attaque le métal de manière à laisser le carbone pour résidu ; dans les autres, on l'oxyde afin de transformer le carbone en acide carbonique et de le doser à cet état.

On arrive au premier résultat en attaquant le métal par le brome ou par l'iode ; le résidu lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, puis séché à 100°, donne le poids de carbone.

M. Boussingault triture la fonte réduite en poudre avec 15 à 20 parties de bichlorure de mercure et un peu d'eau pendant une demi-heure ; on chauffe ensuite pendant une heure vers 100° en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, on jette le précipité composé de carbone et de calomel sur un filtre et on le lave à l'eau chaude ; puis, après dessiccation, on le chauffe graduellement au rouge dans une nacelle de platine, placée dans un tube traversé par un courant d'hydrogène. Le chlorure de mercure est

volatilisé et il reste du charbon qu'on pèse; ce charbon brûle ordinairement comme de l'amadou, en laissant une cendre dont on retranche le poids de celui du carbone. Le graphite extrait des fontes blanches ne brûle que dans l'oxygène; de là un moyen d'en apprécier approximativement la quantité par une double combustion d'abord dans l'air, puis dans l'oxygène.

M. Schlœsing fait passer sur le métal, chauffé dans un tube, un courant lent de chlore sec : le carbone seul reste comme résidu; tous les autres corps sont volatilisés à l'état de chlorures. En faisant traverser à ces chlorures une colonne de chlorure de potassium, le chlorure de fer est arrêté, tandis que les chlorures de silicium, de phosphore et de soufre se dégagent et peuvent être recueillis dans de l'eau qui les décompose.

On peut encore dissoudre le fer par voie galvanique. Ce procédé dispense de pulvériser le métal, en même temps qu'il n'occasionne aucune perte de carbone à l'état d'hydrocarbure gazeux. A cet effet, on plonge le barreau à analyser, suspendu à un fil de platine, dans de l'acide chlorhydrique très-étendu et on le fait communiquer avec le pôle positif d'une pile faible.

Le dosage du carbone à l'état d'acide carbonique peut se faire par divers procédés : on peut brûler la fonte pulvérisée avec un mélange de chromate de plomb et de chlorate de potasse (M. Regnault), ou encore par l'oxyde de cuivre et l'oxygène sec. L'acide carbonique produit est dirigé dans des tubes à potasse comme pour le dosage du carbone dans les matières organiques.

Graphite. — Le graphite reste comme résidu lorsqu'on dissout la fonte dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique, tandis que le carbone combiné se dégage à l'état d'hydrocarbure. Le graphite qui se dépose est accompagné de silice; on peut en déterminer le poids en le brûlant et pesant le résidu.

Dosage du phosphore.

On dissout la fonte dans l'eau régale, on évapore à sec pour séparer la silice, on reprend par l'eau acidulée et on précipite la solution par du carbonate de potasse; l'acide phosphorique se précipite avec l'oxyde de fer; on retrouve l'acide phosphorique en calcinant le précipité avec de la potasse au creuset d'argent, reprenant par l'eau, neutralisant par un acide et précipitant par le sulfate de magnésie et l'ammoniaque. Le poids de phosphate ammoniac-magnésien calciné donne le poids de phosphore.

On peut éviter la précipitation du fer en ajoutant à la liqueur après la séparation de la silice, de l'acide citrique en quantité notable, puis de l'ammoniaque; s'il y a suffisamment d'acide citrique, le liquide doit rester limpide. On verse alors un léger excès d'une solution de sulfate de magnésie, additionnée de sel ammoniac; il se

formera, comme ci-dessus, un précipité de phosphate ammoniac-magnésien.

De tous les procédés de dosage de l'acide phosphorique, le meilleur consiste à précipiter cet acide à l'état de phosphate ammoniac-molybdique, en ajoutant à la liqueur une solution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide azotique.

Dosage du soufre.

On dose le soufre d'une fonte en dissolvant la fonte dans l'eau régale, en évaporant la liqueur à sec, reprenant le résidu par l'eau acidulée, et précipitant le fer par la potasse. La liqueur est ensuite rendue acide par un excès d'acide azotique, et précipitée par l'azotate de baryte; il se forme du sulfate de baryte, d'où l'on déduit la quantité de soufre.

Dosage de l'azote.

L'azote qui se trouve dans les fontes et les aciers y existe sous deux états différents; une portion de cet azote se transforme en ammoniaque lorsqu'on dissout la fonte dans l'acide chlorhydrique, l'autre portion reste combinée à la masse charbonneuse. Pour connaître la première portion, on neutralise la solution chlorhydrique par de la chaux et on en chasse l'ammoniaque qu'on dose par les moyens ordinaires. Quant à l'azote contenu dans le résidu charbonneux, on peut l'obtenir à l'état d'ammoniaque en le calcinant avec de la chaux sodée, en encore en le brûlant avec de l'oxyde de cuivre, comme pour le dosage de l'azote dans une matière organique.

Essai d'un minerai de fer.

Cet essai a pour but de déterminer la richesse du minerai, la qualité de la fonte qu'il peut donner, et ensuite la nature de sa gangue, afin de connaître la proportion de castine ou d'erbue qu'il faut ajouter pour faire entrer le minerai en fusion. Cette analyse se fait ordinairement par la *voie sèche*; ce mode d'essai présente l'avantage de réaliser, en petit, l'opération qui se pratique en grand dans le haut fourneau.

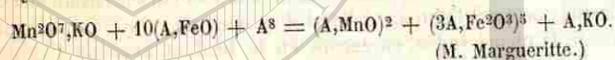
On introduit dans un creuset brasqué de 19 à 20 grammes de minerai réduit en poudre et mélangé avec le fondant. On le soumet à la température d'un feu de forge pendant deux heures. Quand le creuset est refroidi, on en retire le culot, qui se compose de scorie et de fonte; on en détermine le poids; on sépare ensuite facilement la fonte que l'on pèse; la scorie est dosée par différence.

Analyse d'un minerai de fer par le permanganate de potasse.

Ce mode d'analyse s'applique aux minerais et aux alliages de fer; il est d'une exécution facile et comporte plus d'exactitude que

l'essai dans un creuset brasqué; on peut également l'employer pour l'analyse des mélanges ou des combinaisons de protoxyde et de sesquioxyle de fer, tels que les battitures, les laitiers, etc., etc. Il est fondé sur l'action des sels de protoxyde de fer sur le permanganate de potasse.

Lorsqu'on verse, dans une dissolution acide et très-étendue d'un sel de fer au minimum, une dissolution de permanganate de potasse, le fer se peroxyde sur-le-champ, en empruntant de l'oxygène au permanganate qu'il décolore. Tant qu'il reste du fer au minimum, le permanganate se décompose à mesure qu'on le verse, et la liqueur prend une teinte jaune pâle très-faible, due au sel de sesquioxyle de fer; mais quand tout le fer s'est peroxydé, une seule goutte de permanganate suffit pour communiquer à la liqueur une couleur rose très-nette et facile à reconnaître. Ce changement de teinte indique que l'opération est terminée. Il suffira donc, pour effectuer ces essais, d'avoir une solution de permanganate de potasse titrée, c'est-à-dire pour laquelle on connaîtra le nombre de centimètres cubes nécessaires à la peroxydation d'un gramme de fer, par exemple, ce que l'on aura déterminé par une expérience préalable. La formule suivante rend compte de l'action du permanganate de potasse sur un sel de protoxyde de fer dont l'acide est représenté par A :



CHROME. Cr.

Equiv. = 26,28.

Le chrome a été découvert en 1797, par Vauquelin, dans le *plomb rouge de Sibérie* (chromate de plomb).

Ce métal existe dans la nature à l'état de chromate de plomb et principalement de *fer chromé* ($\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{FeO}$). C'est ce dernier minéral qui sert à préparer le bichromate de potasse, avec lequel on obtient tous les composés du chrome.

On prépare le chrome en réduisant le sesquioxyle de chrome par le charbon, le mélange intime de ces deux corps étant chauffé dans un creuset de chaux à une très-haute température dans un bon fourneau à vent. (M. H. Sainte-Claire Deville).

Ce métal se présente sous forme d'un culot métallique d'un blanc grisâtre; il est aussi dur que le corindon.

Sa densité est égale à 6,00, il n'est pas magnétique à la température ordinaire, mais à -15° ou -20° , il agit d'une manière sensible sur l'aiguille aimantée. Il ne décompose pas l'eau. Il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire, mais, au rouge sombre, il absorbe l'oxygène et se transforme en sesquioxyle. Il

s'unit au chlore avec énergie, en forme du sesquichlorure violet; il se dissout dans l'acide chlorhydrique; les alcalis en déterminent facilement l'oxydation, surtout sous l'influence des chlorates et des azotates; il se forme alors des chromates alcalins.

On peut obtenir le chrome pur et cristallisé en faisant arriver au rouge, sous l'influence de l'hydrogène, de la vapeur de sodium sur le sesquichlorure de chrome (Fremy).

Le chrome est sans usages, mais il forme des combinaisons importantes dont quelques-unes sont employées dans les arts.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE.

La série des composés oxygénés du chrome peut être comparée à celle du manganèse et à celle du fer: elle comprend les composés suivants :

Protoxyde de chrome.....	CrO , découvert par M. Péligot;
Oxyde salin.....	Cr^2O^4 , id.;
Sesquioxyle de chrome....	Cr^2O^3 ;
Bioxyde de chrome.....	CrO^2 ;
Acide chromique.....	CrO^3 ;
Acide perchromique.....	Cr^2O^7 , découvert par M. Barreswill.

Nous ne parlerons que du sesquioxyle de chrome et de l'acide chromique.

Sesquioxyle de chrome. Cr^2O^3 .

Equiv. = 76,56.

Ce corps est d'un beau vert foncé, insoluble dans l'eau; il se dissout dans les acides lorsqu'il n'a pas été calciné; mais si on le porte au rouge naissant, il présente un phénomène d'incandescence remarquable, et n'est plus attaqué que très-difficilement par les acides.

L'alumine et le sesquioxyle de fer présentent la même particularité.

Cet oxyde est irréductible par l'hydrogène, et n'est décomposé par le charbon qu'à une température très-élevée.

Le soufre est sans action sur cet oxyde; mais les vapeurs de sulfure de carbone le font passer à l'état de sulfure de chrome.

Les verres et le borax le dissolvent sous l'influence de la chaleur, et se colorent en vert.

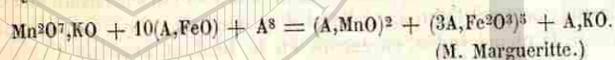
Les alcalis chauffés au contact de l'air avec l'oxyde de chrome forment des chromates.

Le sesquioxyle de chrome anhydre peut être obtenu par les méthodes suivantes :

1° En calcinant dans un creuset de platine le chromate de protoxyde de mercure, il se dégage du mercure et de l'oxygène, et

l'essai dans un creuset brasqué; on peut également l'employer pour l'analyse des mélanges ou des combinaisons de protoxyde et de sesquioxyle de fer, tels que les battitures, les laitiers, etc., etc. Il est fondé sur l'action des sels de protoxyde de fer sur le permanganate de potasse.

Lorsqu'on verse, dans une dissolution acide et très-étendue d'un sel de fer au minimum, une dissolution de permanganate de potasse, le fer se peroxyde sur-le-champ, en empruntant de l'oxygène au permanganate qu'il décolore. Tant qu'il reste du fer au minimum, le permanganate se décompose à mesure qu'on le verse, et la liqueur prend une teinte jaune très-faible, due au sel de sesquioxyle de fer; mais quand tout le fer s'est peroxydé, une seule goutte de permanganate suffit pour communiquer à la liqueur une couleur rose très-nette et facile à reconnaître. Ce changement de teinte indique que l'opération est terminée. Il suffira donc, pour effectuer ces essais, d'avoir une solution de permanganate de potasse titrée, c'est-à-dire pour laquelle on connaîtra le nombre de centimètres cubes nécessaires à la peroxydation d'un gramme de fer, par exemple, ce que l'on aura déterminé par une expérience préalable. La formule suivante rend compte de l'action du permanganate de potasse sur un sel de protoxyde de fer dont l'acide est représenté par A :



CHROME. Cr.

Equiv. = 26,28.

Le chrome a été découvert en 1797, par Vauquelin, dans le *plomb rouge de Sibérie* (chromate de plomb).

Ce métal existe dans la nature à l'état de chromate de plomb et principalement de *fer chromé* ($\text{Cr}^{2}\text{O}^3, \text{FeO}$). C'est ce dernier minéral qui sert à préparer le bichromate de potasse, avec lequel on obtient tous les composés du chrome.

On prépare le chrome en réduisant le sesquioxyle de chrome par le charbon, le mélange intime de ces deux corps étant chauffé dans un creuset de chaux à une très-haute température dans un bon fourneau à vent. (M. H. Sainte-Claire Deville).

Ce métal se présente sous forme d'un culot métallique d'un blanc grisâtre; il est aussi dur que le corindon.

Sa densité est égale à 6,00, il n'est pas magnétique à la température ordinaire, mais à -15° ou -20° , il agit d'une manière sensible sur l'aiguille aimantée. Il ne décompose pas l'eau. Il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire, mais, au rouge sombre, il absorbe l'oxygène et se transforme en sesquioxyle. Il

s'unit au chlore avec énergie, en forme du sesquichlorure violet; il se dissout dans l'acide chlorhydrique; les alcalis en déterminent facilement l'oxydation, surtout sous l'influence des chlorates et des azotates; il se forme alors des chromates alcalins.

On peut obtenir le chrome pur et cristallisé en faisant arriver au rouge, sous l'influence de l'hydrogène, de la vapeur de sodium sur le sesquichlorure de chrome (Fremy).

Le chrome est sans usages, mais il forme des combinaisons importantes dont quelques-unes sont employées dans les arts.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE.

La série des composés oxygénés du chrome peut être comparée à celle du manganèse et à celle du fer: elle comprend les composés suivants :

Protoxyde de chrome.....	CrO , découvert par M. Péligot;
Oxyde salin.....	Cr^{2}O^4 , id.;
Sesquioxyle de chrome....	Cr^{2}O^3 ;
Bioxyde de chrome.....	CrO^2 ;
Acide chromique.....	CrO^3 ;
Acide perchromique.....	Cr^{2}O^7 , découvert par M. Barreswill.

Nous ne parlerons que du sesquioxyle de chrome et de l'acide chromique.

Sesquioxyle de chrome. Cr^{2}O^3 .

Equiv. = 76,56.

Ce corps est d'un beau vert foncé, insoluble dans l'eau; il se dissout dans les acides lorsqu'il n'a pas été calciné; mais si on le porte au rouge naissant, il présente un phénomène d'incandescence remarquable, et n'est plus attaqué que très-difficilement par les acides.

L'alumine et le sesquioxyle de fer présentent la même particularité.

Cet oxyde est irréductible par l'hydrogène, et n'est décomposé par le charbon qu'à une température très-élevée.

Le soufre est sans action sur cet oxyde; mais les vapeurs de sulfure de carbone le font passer à l'état de sulfure de chrome.

Les verres et le borax le dissolvent sous l'influence de la chaleur, et se colorent en vert.

Les alcalis chauffés au contact de l'air avec l'oxyde de chrome forment des chromates.

Le sesquioxyle de chrome anhydre peut être obtenu par les méthodes suivantes :

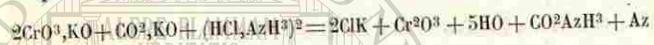
1° En calcinant dans un creuset de platine le chromate de protoxyde de mercure, il se dégage du mercure et de l'oxygène, et

l'oxyde de chrome reste sous la forme d'une poudre d'un beau vert : $2(\text{CrO}^3, \text{Hg}^2\text{O}) = \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}^5 + 4\text{Hg}$;

2° En calcinant l'hydrate de sesquioxyde de chrome;

3° En chauffant du bichromate de potasse avec son poids de soufre; il se forme dans cette réaction de l'oxyde de chrome et du sulfate de potasse : $2\text{CrO}^3, \text{KO} + \text{S} = \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{SO}^3, \text{KO}$; on enlève le sulfate de potasse au moyen de l'eau (M. Lassaigne);

4° En chauffant au rouge un mélange de 1 partie de bichromate de potasse, 1 $\frac{1}{2}$ partie sel ammoniac, 1 partie carbonate de potasse



il se forme du carbonate d'ammoniaque et de l'eau qui se dégagent en vapeur, et l'on obtient pour résidu de l'oxyde de chrome et du chlorure de potassium; on sépare ce dernier par des lavages à l'eau chaude.

5° En calcinant du chromate de potasse dans un creuset brasqué : il se forme du sesquioxyde de chrome et du carbonate de potasse qu'on enlève par des lavages;

6° En chauffant au blanc du bichromate de potasse : ce sel se transforme en oxyde de chrome cristallin et en chromate de potasse neutre que l'on dissout dans l'eau :



7° On produit de l'oxyde de chrome cristallisé en belles paillettes vertes et quelquefois en cristaux très-durs, en soumettant, sous l'influence d'une chaleur rouge, le chromate neutre de potasse à l'action du chlore : il se forme du chlorure de potassium et de l'oxyde de chrome cristallisé, et il se dégage de l'oxygène : $2(\text{CrO}^3, \text{KO}) + 2\text{Cl} = 2\text{ClK} + \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}^5$ (Fremy).

8° On peut obtenir de l'oxyde de chrome en cristaux durs et brillants en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge des vapeurs d'acide chlorochromique : $2\text{CrO}^2, \text{Cl} = \text{Cr}^2\text{O}^3 + 2\text{Cl} + \text{O}$. On obtient ainsi des cristaux d'un vert-noirâtre, qui présentent la forme octaédrique, comme l'alumine et l'oxyde de fer cristallisés, avec lesquels le sesquioxyde de chrome est isomorphe. Ces cristaux sont aussi durs que le corindon, il rayent le verre comme le diamant. Leur densité est égale à 5,21 (Wöhler).

Hydrates de sesquioxyde de chrome. — 1° *Oxyde métachromique.* — Quand on précipite à froid un sel de chrome violet par l'ammoniaque, on obtient un hydrate dont la composition, après dessiccation dans le vide, est représentée par la formule $\text{Cr}^2\text{O}^3, 9\text{HO}$. Cet hydrate est soluble dans l'acide acétique, dans l'ammoniaque et la potasse étendue.

Les influences les plus faibles, telles que l'action de l'eau bouillante ou l'action prolongée de l'eau froide, le contact des dissolutions salines concentrées, une dessiccation prolongée dans le vide ou à l'air libre, un frottement de quelques instants, suffisent pour rendre l'oxyde métachromique insoluble dans les réactifs précédents et le changer en oxyde hydraté ordinaire.

La transformation des sels de chrome violets en sels verts, par l'action de la chaleur, peut être attribuée au changement moléculaire que subit l'oxyde métachromique, qu'on peut regarder comme formant la base des sels violets.

Soumis à la double influence d'un sel ammoniacal et de l'ammoniaque libre, l'oxyde métachromique se dissout en produisant des composés d'un beau rose violet. Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient un composé dans lequel la présence de l'acide chlorhydrique et celle de l'oxyde de chrome sont complètement dissimulées.

Quand on abandonne au contact de l'air la dissolution de ce composé, elle laisse déposer une matière violette insoluble qui donne par l'action des acides une nouvelle série de sels ayant pour base un oxyde de chrome ammoniacal $\text{Cr}^2\text{O}^3, 4\text{AzH}^3$ (sels roséochromiques). Cette base exige, comme l'oxyde de chrome, 3 équivalents d'acide pour former des sels neutres (Fremy).

2° *Oxyde hydraté ordinaire.* — C'est le précipité gris bleuâtre qu'on obtient en traitant un sel de chrome par la potasse ou mieux par l'ammoniaque et desséchant le produit pendant longtemps à l'air libre ou dans une étuve à 100°.

L'oxyde de chrome hydraté est entièrement soluble dans la potasse et la soude, et forme une liqueur d'un beau vert; cette dissolution se décompose même spontanément, et laisse précipiter un oxyde hydraté d'un vert d'herbe, qui est complètement insoluble dans la potasse et la soude (Fremy).

3° *Oxyde bihydraté* $\text{Cr}^2\text{O}^3, 2\text{HO}$. — Cet oxyde est d'un beau vert, il est connu sous le nom de *vert-émeraude*, ou *vert Guignet*; on le fabrique en grand, depuis quelques années, pour les besoins de l'impression des tissus et des papiers peints.

On le prépare en chauffant au rouge sombre un mélange de 3 parties d'acide borique cristallisé et de 1 partie de bichromate de potasse, avec une quantité d'eau suffisante pour former une bouillie épaisse. La masse se boursoufle en dégageant de l'oxygène; on l'épuise par l'eau, qui dissout du borate de potasse et laisse pour résidu l'oxyde de chrome bihydraté.

Cet hydrate retient ordinairement des traces d'acide borique. Bien qu'il ait pris naissance à la température rouge, il se décompose à 300° et noircit en dégageant de l'eau. Il est très-stable, résiste à l'action de la potasse en fusion et ne se dissout que dans les acides bouillants (M. Guignet).

Le sesquioxyde de chrome anhydre est employé pour colorer en vert les verres et la porcelaine.

Acide chromique. CrO^3 .

Équiv. = 50,28.

L'acide chromique est noir lorsqu'on le chauffe, et rouge foncé après le refroidissement; il est sans odeur, sa saveur est styptique et désagréable; il teint la peau en jaune. Cet acide se dépose de ses dissolutions sous forme d'aiguilles prismatiques d'un beau rouge. Il fond vers 300° et se décompose à une température plus élevée en sesquioxyde de chrome et en oxygène: $2\text{CrO}^3 = \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}^2$; cette décomposition est souvent accompagnée d'un vif dégagement de lumière.

L'acide chromique est très-soluble dans l'eau et même déliquescent; sa dissolution est d'un jaune rougeâtre: il est également soluble dans l'alcool hydraté; cette dissolution se décompose par l'action de la chaleur ou de la lumière.

L'alcool anhydre réagit vivement sur l'acide chromique, en le transformant en sesquioxyde de chrome. Lorsqu'on jette quelques gouttes de ce liquide sur des cristaux d'acide chromique, l'alcool s'enflamme subitement.

L'acide chromique agit comme un oxydant énergique.

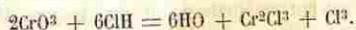
Une dissolution aqueuse de cet acide, exposée au soleil, se décompose lentement, dégage de l'oxygène, et laisse déposer du chromate de sesquioxyde de chrome: $3\text{CrO}^3 = \text{CrO}^3, \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}^2$.

L'acide sulfurique décompose l'acide chromique sous l'influence de la chaleur, en dégage de l'oxygène et le transforme en sulfate de sesquioxyde de chrome: $3(\text{SO}^3, \text{HO}) + 2\text{CrO}^3 = 3\text{SO}^3, \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}^2 + 3\text{HO}$. Aussi peut-on préparer de l'oxygène en faisant chauffer le bichromate de potasse avec de l'acide sulfurique qui élimine d'abord l'acide chromique et le décompose ensuite. On doit prendre pour cette préparation 5 parties de bichromate de potasse et 4 parties d'acide sulfurique concentré.

L'acide chromique est transformé par l'acide sulfureux en sulfate de sesquioxyde de chrome: $2\text{CrO}^3 + 3\text{SO}^2 = 3\text{SO}^3, \text{Cr}^2\text{O}^3$.

L'acide sulfhydrique décompose aussi l'acide chromique, donne naissance à de l'eau, à du sesquioxyde de chrome et à un dépôt de soufre: $2\text{CrO}^3 + 3\text{SH} = 3\text{HO} + 3\text{S} + \text{Cr}^2\text{O}^3$.

L'acide chlorhydrique transforme, par l'ébullition, l'acide chromique en sesquichlorure de chrome, et dégage du chlore:



Préparation. — On fait une dissolution saturée de bichromate de potasse et on mêle peu à peu à cette dissolution une fois et demie son volume d'acide sulfurique concentré et exempt de

plomb. L'acide sulfurique forme, avec la potasse du chromate, un sel acide qui reste en dissolution, tandis que l'acide chromique se dépose par le refroidissement du mélange en longues aiguilles rouges. Après la décantation de la liqueur acide, on enlève les cristaux avec un couteau de platine, ou une lame de verre, on les laisse égoutter, et on les porte sur une plaque de porcelaine dégourdie ou sur une brique, afin de les dessécher. Ces cristaux retiennent ordinairement 1 à 2 centièmes d'acide sulfurique; on peut les purifier en les faisant dissoudre dans l'eau, et en précipitant la liqueur par une petite quantité de bichromate de baryte; il se produit du sulfate de baryte insoluble et de l'acide chromique; la dissolution donne, par l'évaporation dans le vide, des cristaux d'acide chromique pur (M. Fritzsche).

L'acide chromique forme avec les bases des chromates et des bichromates.

Chromates. — Les chromates dont les bases ne sont pas énergiques se décomposent par la chaleur; l'acide chromique perd la moitié de son oxygène et se transforme en sesquioxyde de chrome.

Les chromates alcalins sont seuls solubles dans l'eau; les autres chromates sont insolubles.

Les chromates alcalins neutres sont jaunes; les chromates acides sont d'un rouge orangé. Les chromates solubles précipitent en jaune les sels de plomb et de bismuth, en rouge les sels de mercure, en rouge foncé les sels d'argent.

Dans les chromates neutres, la quantité d'oxygène de l'acide est à celle de la base comme 3 : 1.

Chromate neutre de potasse. CrO^3, KO . — Ce sel est d'un jaune citron; il devient rouge quand on le chauffe, et reprend sa couleur jaune par le refroidissement; 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 48 parties, l'eau bouillante en prend plusieurs fois son poids. Cette différence de solubilité à chaud et à froid permet de purifier facilement par cristallisation le chromate de potasse.

Le chromate de potasse jouit d'une faculté colorante très-puissante: 1 partie de ce sel colore sensiblement 40 000 parties d'eau. Il cristallise en prismes droits rhomboïdaux, transparents, inaltérables à l'air et toujours anhydres. Il est insoluble dans l'alcool. Sa saveur est amère et désagréable. Il est vénéneux à faible dose; sa réaction est alcaline.

L'acide chromique et les acides énergiques le transforment en bichromate de potasse qui est d'un jaune-rouge.

Le chromate neutre de potasse est indécomposable par la chaleur, et fusible au rouge.

Préparation. — On obtient le chromate neutre de potasse en

calcinant dans un four à réverbère 2 parties de fer chromé avec 1 partie d'azotate de potasse.

Le fer chromé est généralement considéré comme une combinaison de sesquioxyde de chrome et de protoxyde de fer, qui est mélangée à du peroxyde de fer, de l'alumine, de la magnésie et de la silice.

Sous l'influence de la chaleur, l'azotate de potasse transforme le minerai de chrome en un mélange de chromate, d'aluminate et de silicate de potasse. La masse calcinée est traitée par l'eau bouillante et sursaturée avec l'acide sulfurique étendu, ou avec l'acide azotique qui précipite la silice et l'alumine, et fait passer le chromate neutre de potasse à l'état de bichromate. La dissolution évaporée donne des cristaux de bichromate de potasse qu'on sépare assez facilement, par cristallisation, du sulfate ou de l'azotate de potasse.

En saturant le bichromate par du carbonate de potasse, on obtient le chromate neutre qui cristallise par la concentration et le refroidissement des liqueurs.

On peut obtenir économiquement le bichromate de potasse, et par suite le chromate neutre de potasse et les chromates insolubles, en chauffant le minerai de chrome avec de la craie, sous l'influence d'une flamme oxydante. La masse calcinée contient du chromate de chaux; elle est délayée dans l'eau et mêlée à de l'acide sulfurique faible, dont on ajoute un léger excès. Il ne reste plus qu'à décomposer le bichromate de chaux par le carbonate de potasse, à filtrer et à évaporer les liqueurs pour obtenir le bichromate de potasse cristallisé (M. Jacquelin).

Le chromate neutre de potasse est utilisé dans la fabrication des toiles peintes; traité par un sel de plomb, il donne le jaune de chromé, CrO^3, PbO , employé dans la peinture. Le jaune de Cologne est formé de 25 parties de chromate de plomb, 15 de sulfate de plomb et 60 de sulfate de chaux.

Bichromate de potasse. $2\text{CrO}^3, \text{KO}$. — Ce sel cristallise en tables rectangulaires d'un rouge orangé foncé; sa saveur est amère et métallique. L'eau froide en dissout la dixième partie de son poids; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; l'alcool ne le dissout pas. Ce sel est inaltérable à l'air; il est toujours anhydre, même lorsqu'il a cristallisé à de très-basses températures.

Le bichromate de potasse éprouve facilement la fusion ignée; il donne en se refroidissant une masse d'un rouge foncé qui s'exfolie rapidement, et se réduit en une multitude de petits cristaux qui ont la même forme que les cristaux obtenus par la voie humide (Mitscherlich).

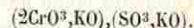
A une température élevée, le bichromate de potasse perd de

l'oxygène, se change en chromate neutre de potasse et en sesquioxyde de chrome, qui est cristallin et d'une belle couleur verte : $2(2\text{CrO}^3, \text{KO}) = 2(\text{CrO}^3, \text{KO}) + 3\text{O} + \text{Cr}^2\text{O}^3$.

Les corps avides d'oxygène, tels que le charbon et le soufre, décomposent plus facilement le bichromate de potasse que le chromate neutre. Le charbon produit de l'acide carbonique et un résidu de carbonate de potasse et de sesquioxyde de chrome; le soufre donne naissance à un mélange de sulfate de potasse et de sesquioxyde de chrome.

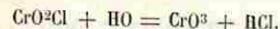
On peut préparer le bichromate de potasse, en traitant une dissolution de chromate neutre par un acide énergique, et particulièrement par l'acide azotique. Ce sel est purifié par des cristallisations successives.

Le bichromate de potasse se combine avec le sulfate de potasse et forme des cristaux d'un rouge-clair qui sont très-solubles, et fusibles sans décomposition; ils ont pour formule :



On utilise ce corps comme rongeur dans les fabriques de toiles peintes, à cause de la propriété dont il jouit de détruire les matières organiques en les oxydant.

Acide chlorochromique (CrO^2Cl). — Ce corps peut être considéré comme de l'acide chromique, dans lequel 1 équivalent d'oxygène a été remplacé par 1 équivalent de chlore. On l'obtient en fondant ensemble 10 parties de sel marin avec 17 parties de bichromate de potasse; on coule la masse fondue et on la concasse en petits fragments, qu'on introduit dans une cornue de verre avec 30 parties d'acide sulfurique concentré. Il se dégage des vapeurs que l'on condense dans un récipient entouré de glace. Le liquide obtenu est rouge de sang; sa densité est 1,71. Il bout à 121° . Au contact de l'eau, il se décompose en acide chromique et en acide chlorhydrique



Caractères distinctifs des sels de chrome.

1^o SELS DE PROTOXYDE. — *Potasse.* — Précipité brun d'oxyde salin.

Sulfure de potassium. — Précipité noir.

Sesquichlorure d'or. — Précipité d'or métallique.

2^o SELS DE SESQUIOXYDE. — Les sels de sesquioxyde de chrome sont d'un beau vert-émeraude, ou de couleur améthyste, ou d'un rouge-carmin. Ils se comportent de la manière suivante avec les réactifs :

Potasse et soude. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès

de réactif, et donnant alors une belle liqueur verte, d'où l'oxyde se précipite par l'action de la chaleur.

Ammoniaque. — Précipité d'un gris-bleuâtre, insoluble dans un excès de réactif si le sel de chrome est vert, mais se dissolvant complètement et donnant une liqueur rougeâtre si le sel est à l'état violet.

Carbonates alcalins. — Précipité vert d'hydrate de sesquioxyde de chrome.

Phosphate de soude. — Précipité vert.

Acide oxalique. Cyanoferrure de potassium. Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité d'hydrate de sesquioxyde de chrome.

Les sels de sesquioxyde de chrome, fondus avec le borax, le colorent en vert foncé : chauffés avec de l'azotate de potasse, ces sels se transforment en chromate jaune de potasse qui est caractérisé par un pouvoir tinctorial très-intense, et par les différents précipités qu'il forme dans les dissolutions métalliques.

Protochlorure de chrome. CrCl.

Le protochlorure de chrome s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du sesquichlorure anhydre chauffé au rouge. Il se dégage de l'acide chlorhydrique :



C'est un corps incolore et cristallisé qui se dissout facilement dans l'eau. Cette dissolution étant abandonnée au contact de l'air, en absorbe rapidement l'oxygène et prend une coloration verte. Il se forme dans cette circonstance un oxychlorure dont la composition, exprimée par la formule $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$, présente avec le sesquioxyde de chrome la même relation que l'acide chlorochromique à l'égard de l'acide chromique.

Sesquichlorure de chrome. Cr²Cl³.

A l'état anhydre, ce chlorure est d'une belle couleur fleur de pêcher : il cristallise en larges lames, qui ont une certaine transparence et sont douces au toucher comme le talc.

Ce corps est presque insoluble dans l'eau froide, et ne se dissout qu'avec une extrême lenteur dans l'eau bouillante; mais lorsqu'on le met en contact avec la plus faible quantité de protochlorure de chrome, le mélange s'échauffe, et le sesquichlorure se dissout rapidement dans l'eau. Il suffit de $\frac{1}{10000}$ de protochlorure pour produire ce singulier phénomène (M. Pélégot.)

Plusieurs corps, et principalement le chlorure d'étain, peuvent

agir comme le protochlorure de chrome, et déterminer la dissolution du sesquichlorure dans l'eau, mais avec plus de lenteur (Pelouze).

La dissolution ainsi préparée est verte, et ne diffère en rien de celle qu'on obtient en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans l'acide chlorhydrique.

On prépare le sesquichlorure de chrome anhydre, en chauffant au rouge, dans un courant de chlore, un mélange d'oxyde de chrome et de charbon. On forme avec ces deux substances et une petite quantité d'eau des boulettes que l'on calcine dans un creuset de terre, et qu'on introduit ensuite dans un tube de porcelaine, à travers lequel on fait passer un courant de chlore sec; il se dégage de l'oxyde de carbone et il se sublime de belles lames fleur de pêcher, qui viennent se déposer pour la plus grande partie au-dessus du mélange, ou qui se condensent dans une allonge adaptée au tube de porcelaine.

Alun de chrome. $(\text{SO}^3, \text{KO}) (3\text{SO}^3, \text{Cr}^2\text{O}^3) + 24\text{HO}$.

Cet alun est le principal sel de sesquioxyde de chrome. Il se présente en beaux cristaux octaédriques d'un rouge-pourpre foncé, qui, vus par transmission, sont d'un rouge-rubis. Ces cristaux mûris dans leur eau-mère acquièrent un volume considérable.

La dissolution de ce sel est d'un bleu-violet; à une température de 70° à 80°, elle devient rapidement verte, et elle est alors incapable de cristalliser.

Pour préparer l'alun de chrome, on dissout à une douce chaleur 150 grammes de bichromate de potasse dans un peu moins d'un litre d'eau, et 250 grammes d'acide sulfurique; on laisse refroidir; puis on ajoute peu à peu au mélange 60 grammes d'alcool, on laisse refroidir lentement, et au bout de vingt-quatre heures on trouve au fond du vase 140 à 160 grammes d'alun de chrome en cristaux octaédriques.

Cet alun est employé depuis plusieurs années en teinture.

COBALT. Co.

Équiv. = 29,52.

Le cobalt se trouve dans la nature principalement à l'état d'arséniosulfure de cobalt, CoAs, CoS^2 (*cobalt gris*).

Le colbat a été isolé en 1733 par Brandt.

Il est très-difficile d'obtenir ce métal à l'état de pureté; le cobalt retient presque toujours des traces de fer, d'arsenic ou de nickel.

On obtient le cobalt métallique en réduisant l'oxyde de cobalt par le charbon, ou en calcinant à une température élevée l'oxalate de cobalt, $\text{C}^2\text{O}^3, \text{CoO} = \text{Co} + 2(\text{CO}^2)$.

L'oxyde de cobalt peut être aussi réduit par l'hydrogène, et si l'on opère à une température peu élevée, le métal est pyrophorique comme le fer. Le chlorure de cobalt soumis, au rouge, à l'action de l'hydrogène, donne de l'acide chlorhydrique et du cobalt métallique.

Le cobalt peut être obtenu en culot : il a quelquefois la blancheur de l'argent et peut prendre un beau poli. Sa cassure est à grains très-fins et ressemble à celle de l'acier. Sa densité paraît être 8,6.

Le cobalt est aussi difficile à fondre que le fer, et il est fixe comme ce dernier métal. Il se conserve sans altération dans l'air et dans l'eau à la température ordinaire; mais il s'oxyde rapidement au rouge.

Le cobalt est magnétique.

Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent lentement avec dégagement d'hydrogène. L'acide azotique l'attaque, au contraire, avec énergie.

Il s'unit directement au chlore, au soufre, au phosphore et à l'arsenic; il forme avec l'oxygène les composés suivants :

Protoxyde.....	CoO;
Sesquioxyde.....	Co ² O ³ ;
Oxyde intermédiaire.....	Co ³ O ⁴ = Co ² O ³ ,CoO;
Acide cobaltique.....	Co ² O ⁵ ou CoO ³ .

Nous n'étudierons que le protoxyde.

Protoxyde de cobalt. CoO.

Equiv. = 37,52.

On obtient le protoxyde de cobalt anhydre, sous la forme d'une poudre amorphe d'un vert-olive foncé, en calcinant au rouge, à l'abri de l'air, le protoxyde de cobalt hydraté ou le carbonate de cobalt.

On prépare l'hydrate de protoxyde de cobalt en traitant un sel de cobalt par la potasse caustique; sa couleur est rose, il a pour formule CoO,HO.

Le précipité bleu qui se forme lorsqu'on décompose les sels de cobalt par un faible excès de potasse, n'est pas de l'oxyde de cobalt, comme on l'a cru pendant longtemps, mais un sel basique.

L'oxyde de cobalt, chauffé au contact de l'air, absorbe l'oxygène et se transforme en oxyde intermédiaire Co³O⁴. L'hydrate d'oxyde de cobalt, laissé pendant quelque temps dans de l'eau aérée, se change également en un corps d'un vert-sale, qui paraît être un hydrate d'oxyde intermédiaire.

Le protoxyde de cobalt, chauffé avec le verre ou le borax,

produit des teintes d'un bleu très-pur, qui résistent aux températures les plus élevées d'un four à porcelaine, et forment une couleur de *grand feu*. Il suffit d'une trace de cet oxyde pour donner une couleur bleue très-sensible.

L'oxyde de cobalt se combine avec les alcalis et les oxydes métalliques; lorsqu'on le chauffe au creuset d'argent avec de la potasse, on obtient une combinaison d'un très-beau bleu, qui se décompose par le contact de l'eau.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque dissolvent l'oxyde de cobalt; la liqueur prend une teinte d'un jaune-rougeâtre en absorbant l'oxygène.

L'oxyde de cobalt se combine sous l'influence de la chaleur avec la magnésie, l'alumine, l'oxyde de zinc : la combinaison d'oxyde de cobalt avec la magnésie est rose; celle qui donne l'alumine est d'un bleu magnifique (bleu Thenard); la combinaison de l'oxyde de cobalt avec l'oxyde de zinc est d'un beau vert.

L'oxyde de cobalt est employé pour colorer en bleu le verre et les différentes poteries.

Caractères distinctifs des sels de cobalt.

Les sels de protoxyde de cobalt dissous dans une grande quantité d'eau, sont d'un beau rose fleur de pêcher, ou d'un rouge-grenat; lorsque leur dissolution est concentrée, ils deviennent quelquefois bleus. Les sels cristallisés sont rouges. Les sels solubles calcinés ou les sels insolubles seulement desséchés peuvent être rosés, lilas ou bleus. Leur saveur est astringente et métallique, leur réaction est toujours acide. Ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité bleu, qui est un sel basique; ce précipité, exposé à l'air, prend une teinte d'un vert-sale en se suroxydant; bouilli, au sein du liquide, en présence d'un excès d'alcali, le précipité se convertit en hydrate de cobalt d'un rose-pâle.

Ammoniaque. — Précipité bleu, comme le précédent, se dissolvant dans un excès de réactif en produisant une liqueur d'un brun-rougeâtre. En présence d'un sel ammoniacal, les sels de cobalt ne sont pas précipités par l'ammoniaque.

Carbonate de potasse. — Précipité rose de carbonate de cobalt.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité rose, soluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité bleu-violet de phosphate de cobalt.

Arséniate de soude. — Précipité rose d'arséniate de cobalt.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité vert-sale devenant gris.

Cyanoferride de potassium. — Précipité rouge-brun.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, si l'acide du sel est

énergique et en excès; en présence d'un excès d'acétate de soude, les sels de cobalt sont complètement précipités en noir par l'acide sulfhydrique.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Les sels de cobalt se reconnaissent très-facilement au chalumeau; la plus petite quantité de l'un de ces sels colore en bleu le borax et l'alumine.

Chlorure de cobalt. CoCl_2 .

Equiv. = 65,02.

On obtient le chlorure de cobalt en dissolvant, dans l'acide chlorhydrique, du protoxyde, du sesquioxyde, ou bien du carbonate de cobalt. Sa dissolution est rouge, elle donne par l'évaporation des cristaux rouge-grenat. Mais lorsque cette dissolution est très-acide, ou encore qu'on la chauffe après l'avoir concentrée, elle devient bleue, pour reprendre par le refroidissement sa couleur primitive.

La propriété que présente le chlorure de cobalt de devenir bleu par la chaleur le rend propre à la préparation d'une *encre de sympathie*. Lorsqu'on écrit avec une dissolution étendue de chlorure de cobalt, les caractères laissent en séchant, sur le papier, une trace rose à peine visible; vient-on à les chauffer avec précaution, ils apparaissent aussitôt colorés en bleu foncé.

Phosphate de cobalt.

Ce sel est insoluble dans l'eau; il se produit par double décomposition et constitue un précipité violet. On obtient une couleur bleue connue sous le nom de *bleu Thenard*, en calcinant au rouge cerise, pendant une demi-heure, dans un creuset couvert, 1 partie de phosphate de cobalt humide avec 8 parties d'alumine en gelée et réduisant en poudre très-fine le produit de la calcination.

Cette couleur est employée en peinture.

Smalt ou azur.

Le *smalt* est un verre bleu que l'on prépare en chauffant du minerai de cobalt grillé avec du sable quartzéux et de la potasse.

Le grillage de l'arséniosulfure de cobalt a pour but d'en séparer la majeure partie de l'arsenic. Le résidu provenant de ce grillage étant calciné avec du sable blanc et du carbonate de potasse, on trouve au fond du creuset une matière d'apparence métallique, appelée *speiss*, formée d'arséniures de nickel et de fer, provenant des impuretés du minerai, surnagée par une matière vitreuse de couleur bleue. Ce verre est pulvérisé sous des meule

et mis en suspension dans l'eau. Suivant le temps plus ou moins long que la matière reste en suspension, on obtient des poudres plus ou moins fines et présentant une couleur bleue plus ou moins claire.

On emploie ce bleu comme émail dans la peinture sur porcelaine; il peut supporter une température très-élevée sans éprouver d'altération. On s'en sert également dans la fabrication du papier pour donner une teinte bleuâtre à la pâte; on produit ainsi ce qu'on appelle l'*azurage du papier*.

Azotate de cobalt.

Ce sel s'obtient en dissolvant l'oxyde dans l'acide azotique. La dissolution abandonnée par l'évaporation des cristaux rouges déliquescents dont la composition est représentée par la formule $\text{AzO}^2, \text{CoO} + 2\text{HO}$.

Sulfate de cobalt. $\text{SO}_3, \text{CoO} + 7\text{HO}$.

Ce composé s'obtient en dissolvant l'oxyde de cobalt dans l'acide sulfurique. A la température ordinaire, il cristallise avec 7 équivalents d'eau. Il est isomorphe avec le sulfate de fer. Vers 30° il cristallise avec 6 équivalents d'eau.

Les sels de cobalt, traités à l'abri de l'oxygène par un excès d'ammoniaque, se combinent avec cet alcali et donnent naissance à une première série de sels, les *sels ammoniaco-cobaltiques* et, qui paraissent résulter de la combinaison de 1 équivalent de sel de cobalt avec 3 équivalents d'ammoniaque: ces sels sont stables lorsqu'ils sont secs ou lorsqu'on les met en présence d'un excès d'ammoniaque, mais l'eau les décompose immédiatement, dégage de l'ammoniaque, et produit un dépôt vert de sous-sel de protoxyde de cobalt.

Lorsqu'on fait agir l'oxygène sur les sels ammoniaco-cobaltiques, ce gaz est absorbé, et l'on peut obtenir plusieurs séries nouvelles de composés, désignés d'une manière générale sous le nom de *sels ammoniaco-cobaltiques sur-oxygénés*, parce que tous ces sels contiennent plus d'oxygène que le protoxyde de cobalt; on peut même admettre que les bases de ces sels contiennent les éléments de l'ammoniaque et des oxydes de cobalt ayant pour formule: Co^2O^3 et CoO^2 (Fremy).

Extraction du cobalt.

On retire le cobalt de l'arséniosulfure de cobalt naturel ou *cobalt gris*; on préfère le cobalt gris de Tunaberg, en Suède, parce qu'il ne contient que des traces de nickel. On ne peut enlever complètement par le grillage le soufre et l'arsenic; il vaut mieux fondre

le minerai avec du soufre et du carbonate de soude; il se forme une combinaison de sulfure d'arsenic et de sulfure de sodium, et du sulfure de cobalt qui se rassemble en un culot; ce sulfure est soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique. On peut obtenir ainsi une dissolution d'où l'on précipite de l'oxyde ou de l'oxalate de cobalt qui servent à la préparation du métal.

NICKEL. Ni.

Equiv. = 29,58.

En 1751, Cronstedt découvrit le nickel dans un minéral appelé Kupfernickel, qui est un arsénure de nickel; Bergmann publia, en 1775, un travail complet sur le nickel.

Le nickel est d'un blanc d'argent. Il est inaltérable à l'air, ductile, malléable, et presque aussi réfractaire que le manganèse. Sa densité est égale à 8,279; elle atteint 8,666 quand le métal a été forgé. Le nickel préalablement chauffé brûle dans l'oxygène comme le fer; il se dissout lentement dans les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique.

Le nickel se combine avec le chlore, le soufre et l'arsenic; sous l'influence de la chaleur, il se combine avec le charbon et donne une espèce de fonte.

Le nickel est magnétique; une température de 250° suffit pour lui faire perdre cette propriété.

Si les mines de nickel étaient plus abondantes, ce métal serait employé dans l'industrie, parce qu'il jouit de toutes les propriétés qui peuvent rendre un métal utile; on le fait entrer dans la composition d'un alliage connu sous le nom de *packfong* ou de *maillechort* qui, imite l'argent et qui est formé de 50 de cuivre, 25 de nickel et 25 de zinc.

On obtient le nickel fondu sous forme de culot, en réduisant le protoxyde de nickel au feu d'une bonne forge, dans un creuset brasqué.

Pour obtenir ce métal à l'état de pureté, on décompose par la chaleur l'oxalate de nickel, qui donne dans ces conditions de l'acide carbonique et du nickel métallique, lequel est ensuite fondu au feu de forge dans un creuset en chaux.

L'oxyde de nickel est réduit par l'hydrogène au rouge; la poudre grise que l'on obtient ainsi est pyrophorique.

Oxydes de nickel.

Le nickel forme avec l'oxygène les composés suivants :

Protoxyde.....	NiO;
Sesquioxyde.....	Ni ² O ³ ;
Peroxyde.....	Composition inconnue.

Nous ne parlerons que du premier de ces composés.

Protoxyde de nickel. NiO.

Equiv. = 37,58.

On obtient cet oxyde à l'état anhydre en calcinant l'azotate ou le carbonate de nickel, et à l'état hydraté en précipitant un sel de nickel par un excès de potasse ou de soude.

L'oxyde anhydre est d'un gris-cendré. L'oxyde hydraté est toujours d'un vert-pomme; il est insoluble dans la potasse et la soude, mais il se dissout dans l'ammoniaque et donne une liqueur d'un beau bleu. La potasse, la baryte et la strontiane précipitent l'oxyde de nickel de cette dissolution.

L'oxyde de nickel peut être précipité dans certains cas par l'ammoniaque: ainsi quand on verse un excès d'ammoniaque dans un sel de nickel qui renferme d'autres sels métalliques, il se forme un précipité qui contient toujours du nickel. On ne peut donc pas employer l'ammoniaque pour séparer complètement l'oxyde de nickel des autres oxydes insolubles dans ce réactif.

L'oxyde de nickel est ramené à l'état de nickel métallique pur, lorsqu'on le soumet, à une température rouge, à l'action de l'hydrogène.

Le charbon réduit l'oxyde de nickel au feu de forge.

Cet oxyde se dissout dans le borax en lui communiquant une coloration jaune-orange à chaud, jaune-pâle à froid.

L'oxyde de nickel hydraté NiO,2HO est un minéral transparent, d'un vert-émeraude, qui a été trouvé récemment en Pensylvanie, où il accompagne d'ordinaire le fer chromé.

Caractères distinctifs des sels de nickel.

Les sels de protoxyde de nickel, qui sont solubles, ont une belle couleur verte. Les sels anhydres ont une teinte jaune. Leur saveur est d'abord sucrée, puis âcre et métallique.

Les sels de nickel ont toujours une réaction acide; ils ne sont précipités par aucun métal: ils présentent avec les réactifs les caractères suivants:

Potasse. — Précipité vert-pomme, ne s'altérant pas à l'air.

Ammoniaque. — Précipité vert de sous-sel, soluble dans un excès d'ammoniaque et produisant une liqueur bleue qui est précipitée par la potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité vert-pomme, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité vert-pomme, soluble dans un excès de réactif; la dissolution est d'un bleu-verdâtre.

Phosphate de soude. — Précipité d'un blanc-verdâtre, insoluble dans un excès de phosphate, soluble dans un excès d'acide phosphorique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc-verdâtre.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune-brun.

Acide sulfhydrique. — Ce réactif ne précipite pas les sels de nickel en présence d'un excès d'acide, mais précipite complètement l'acétate ou les autres sels de nickel en présence d'un acétate alcalin.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, légèrement soluble dans un excès de réactif.

Tous les sels de nickel sont décomposables par la chaleur; le sulfate est celui qui résiste le plus longtemps.

Les matières organiques, et principalement l'acide tartrique, empêchent l'oxyde de nickel d'être précipité par les alcalis, mais ne s'opposent pas à la précipitation des sels de nickel par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Chlorure de nickel. NiCl.

Ce corps peut être obtenu à l'état anhydre, en faisant passer un courant de chlore sec sur du nickel chauffé au rouge, ou en calcinant légèrement le chlorure hydraté. Il est volatil et se dépose en belles paillettes d'un jaune d'or qui ressemblent à l'or mussif; décomposé par l'hydrogène dans un tube de porcelaine, à une température rouge, il donne une masse cohérente et brillante de nickel métallique.

On obtient le chlorure hydraté en traitant l'oxyde ou le carbonate de nickel par l'acide chlorhydrique; la dissolution évaporée laisse déposer des cristaux d'un vert-émeraude qui s'effleurissent à l'air.

Ce chlorure hydraté devient jaune sous l'influence d'une faible élévation de température, et reprend sa couleur verte primitive par le refroidissement.

Extraction du nickel.

On retire le nickel d'un arsénure naturel qui a pour formule NiAs; ce corps, appelé *kupfernickel*, est le minéral de nickel le plus abondant. On emploie aussi pour la préparation du nickel un arséniosulfure de nickel, appelé *speiss*, qui se rassemble au fond des creusets dans lesquels on fabrique le smalt.

Lorsque l'arsénure de nickel est pur, on en extrait facilement le nickel par une méthode qui consiste à chauffer au rouge-sombre, dans un creuset de Hesse, un mélange de 1 partie d'arsénure de nickel, 3 parties de carbonate de potasse et 3 parties de soufre. Le soufre se combine avec le nickel, l'arsenic et le potassium, et il se produit en même temps une certaine quantité de sulfate de potasse. La masse fondue et refroidie est grossièrement pulvérisée et traitée par l'eau qui dissout le sulfate de po-

tasse, l'excès de sulfure de potassium et un sulfarséniate de potasse, c'est-à-dire une combinaison de sulfure d'arsenic et de sulfure de potassium. L'eau laisse une poudre cristalline, insoluble, douée de l'éclat métallique, qui consiste en sulfure de nickel complètement dépourvu d'arsenic. Pour convertir ce sulfure en sel de nickel pur, il suffit de le traiter par l'acide azotique ou par l'acide sulfurique: on peut aussi le transformer par le grillage en oxyde de nickel et par suite en nickel métallique (Wöhler).

Le cobalt et le nickel se trouvent souvent associés dans leurs minerais, et il est assez difficile de les séparer. Une des meilleures méthodes employées pour cette séparation consiste à traiter la dissolution des deux oxydes par l'acide oxalique. Ces deux métaux se précipitent à l'état d'oxalates qu'on dissout dans un excès d'ammoniaque caustique. La liqueur est abandonnée à l'air; à mesure que l'ammoniaque se dégage, l'oxalate de nickel, qui est le moins soluble, se précipite; quand la dissolution est d'une couleur rouge-groseille bien franche, elle ne renferme que du cobalt. On décante, mais le précipité retenant une petite quantité de cobalt, on le redissout dans l'ammoniaque; la liqueur abandonnée de nouveau à l'air donne un précipité qui ne contient que du nickel.

URANIUM. U.

Equiv. = 60.

En analysant la *pechblende*, minéral qu'on rencontre abondamment en Bohême, Klaproth obtint en 1789 une substance présentant les caractères des métaux, à laquelle il donna le nom d'*urane*.

D'autres chimistes firent connaître ensuite divers procédés de préparation de ce produit; mais en 1842, M. Péligot démontra que le corps que l'on avait pris jusqu'alors pour un métal était une combinaison d'oxygène avec un véritable métal qu'il nomma *uranium*.

Ce métal est peu malléable; quoique dur, il est rayé par l'acier. Il a d'abord la couleur du nickel et du fer, mais il jaunit à l'air. Sa densité est égale à 18,4. C'est le corps le plus dense après l'or, le platine et l'iridium. Il se conserve à l'air sans s'oxyder d'une manière apparente; il se dissout dans les acides étendus en dégageant de l'hydrogène, et produit alors des sels verts d'uranium.

L'uranium en poudre brûle au contact de l'air avec un éclat très-vif: la moindre parcelle projetée dans la flamme d'une bougie produit une étincelle brillante au moment où elle arrive dans l'atmosphère échauffée qui entoure la flamme.

Préparation. — On se procure ce corps (sous la forme de cu-

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc-verdâtre.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune-brun.

Acide sulfhydrique. — Ce réactif ne précipite pas les sels de nickel en présence d'un excès d'acide, mais précipite complètement l'acétate ou les autres sels de nickel en présence d'un acétate alcalin.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, légèrement soluble dans un excès de réactif.

Tous les sels de nickel sont décomposables par la chaleur; le sulfate est celui qui résiste le plus longtemps.

Les matières organiques, et principalement l'acide tartrique, empêchent l'oxyde de nickel d'être précipité par les alcalis, mais ne s'opposent pas à la précipitation des sels de nickel par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Chlorure de nickel. NiCl.

Ce corps peut être obtenu à l'état anhydre, en faisant passer un courant de chlore sec sur du nickel chauffé au rouge, ou en calcinant légèrement le chlorure hydraté. Il est volatil et se dépose en belles paillettes d'un jaune d'or qui ressemblent à l'or mussif; décomposé par l'hydrogène dans un tube de porcelaine, à une température rouge, il donne une masse cohérente et brillante de nickel métallique.

On obtient le chlorure hydraté en traitant l'oxyde ou le carbonate de nickel par l'acide chlorhydrique; la dissolution évaporée laisse déposer des cristaux d'un vert-émeraude qui s'effleurissent à l'air.

Ce chlorure hydraté devient jaune sous l'influence d'une faible élévation de température, et reprend sa couleur verte primitive par le refroidissement.

Extraction du nickel.

On retire le nickel d'un arséniate naturel qui a pour formule NiAs; ce corps, appelé *kupfernickel*, est le minéral de nickel le plus abondant. On emploie aussi pour la préparation du nickel un arséniosulfure de nickel, appelé *speiss*, qui se rassemble au fond des creusets dans lesquels on fabrique le smalt.

Lorsque l'arséniate de nickel est pur, on en extrait facilement le nickel par une méthode qui consiste à chauffer au rouge-sombre, dans un creuset de Hesse, un mélange de 1 partie d'arséniate de nickel, 3 parties de carbonate de potasse et 3 parties de soufre. Le soufre se combine avec le nickel, l'arsenic et le potassium, et il se produit en même temps une certaine quantité de sulfate de potasse. La masse fondue et refroidie est grossièrement pulvérisée et traitée par l'eau qui dissout le sulfate de po-

tasse, l'excès de sulfure de potassium et un sulfarséniate de potasse, c'est-à-dire une combinaison de sulfure d'arsenic et de sulfure de potassium. L'eau laisse une poudre cristalline, insoluble, douée de l'éclat métallique, qui consiste en sulfure de nickel complètement dépourvu d'arsenic. Pour convertir ce sulfure en sel de nickel pur, il suffit de le traiter par l'acide azotique ou par l'acide sulfurique: on peut aussi le transformer par le grillage en oxyde de nickel et par suite en nickel métallique (Wöhler).

Le cobalt et le nickel se trouvent souvent associés dans leurs minerais, et il est assez difficile de les séparer. Une des meilleures méthodes employées pour cette séparation consiste à traiter la dissolution des deux oxydes par l'acide oxalique. Ces deux métaux se précipitent à l'état d'oxalates qu'on dissout dans un excès d'ammoniaque caustique. La liqueur est abandonnée à l'air; à mesure que l'ammoniaque se dégage, l'oxalate de nickel, qui est le moins soluble, se précipite; quand la dissolution est d'une couleur rouge-groseille bien franche, elle ne renferme que du cobalt. On décante, mais le précipité retenant une petite quantité de cobalt, on le redissout dans l'ammoniaque; la liqueur abandonnée de nouveau à l'air donne un précipité qui ne contient que du nickel.

URANIUM. U.

Equiv. = 60.

En analysant la *pechblende*, minéral qu'on rencontre abondamment en Bohême, Klaproth obtint en 1789 une substance présentant les caractères des métaux, à laquelle il donna le nom d'*urane*.

D'autres chimistes firent connaître ensuite divers procédés de préparation de ce produit; mais en 1842, M. Péligot démontra que le corps que l'on avait pris jusqu'alors pour un métal était une combinaison d'oxygène avec un véritable métal qu'il nomma *uranium*.

Ce métal est peu malléable; quoique dur, il est rayé par l'acier. Il a d'abord la couleur du nickel et du fer, mais il jaunit à l'air. Sa densité est égale à 18,4. C'est le corps le plus dense après l'or, le platine et l'iridium. Il se conserve à l'air sans s'oxyder d'une manière apparente; il se dissout dans les acides étendus en dégageant de l'hydrogène, et produit alors des sels verts d'uranium.

L'uranium en poudre brûle au contact de l'air avec un éclat très-vif: la moindre parcelle projetée dans la flamme d'une bougie produit une étincelle brillante au moment où elle arrive dans l'atmosphère échauffée qui entoure la flamme.

Préparation. — On se procure ce corps (sous la forme de cu-

lot fondu), en décomposant le protochlorure d'uranium par le sodium à une haute température. A cet effet, on introduit dans un creuset de porcelaine vernissée, du sodium, du chlorure de potassium, puis un mélange bien sec de ce sel avec le chlorure d'uranium à décomposer; le creuset, muni de son couvercle, est placé dans un creuset de terre brasqué, qu'on remplit avec du poussier de charbon et qu'on ferme hermétiquement. L'addition du chlorure de potassium a pour but de rendre la réaction moins brusque et moins vive. Le creuset est chauffé jusqu'à ce que celle-ci se manifeste : on le porte immédiatement dans un fourneau à vent; on le chauffe au rouge-blanc pendant quinze à vingt minutes, et après le refroidissement, on trouve dans le creuset une scorie renfermant des globules fondus d'uranium (Péligot).

Les combinaisons principales qu'il forme avec l'oxygène sont :

Le protoxyde d'uranium...	UO;
L'oxyde vert-olive.....	U ² O ³ = UO, U ² O ³ ;
Le peroxyde d'uranium....	U ³ O ⁸ ;

Le *protoxyde* est le corps qui avait été considéré d'abord comme un métal et désigné sous le nom d'urane. On le prépare en réduisant par l'hydrogène (dans un tube de verre, et sous l'influence d'une chaleur rouge) l'oxyde vert, le peroxyde ou l'oxalate de peroxyde d'uranium. Obtenu à l'aide de ce dernier composé, il est pyrophorique.

Il donne naissance à des sels verts. On obtient ce même oxyde hydraté en versant de l'ammoniaque dans une solution de protochlorure d'uranium; il se forme un précipité noir.

L'*oxyde vert-olive* est un oxyde salin. Il se produit soit par l'oxydation du protoxyde au rouge, soit par la calcination du peroxyde.

Le *peroxyde d'uranium* est la base des sels jaunes. Pour l'obtenir à l'état d'hydrate, on traite l'azotate d'uranium par l'alcool; la liqueur, évaporée à siccité et reprise par l'eau, laisse ce corps sous forme d'un précipité jaune.

On l'obtient à l'état anhydre, en calcinant au bain d'huile, à 250°, l'azotate de peroxyde d'uranium, préalablement desséché et réduit en poudre (M. Jacquelin).

Cet oxyde joue le rôle d'un acide faible; la dissolution de l'azotate, traitée par un alcali, donne un précipité jaune d'uranate alcalin.

Caractères distinctifs des sels verts d'uranium (Sels de protoxyde).

Leur dissolution donne avec la potasse, la soude et l'ammoniaque un précipité gélatineux, brun noirâtre, d'oxyde hydraté. Ce précipité jaunit à l'air, en se convertissant en peroxyde d'uranium.

L'*acide oxalique* forme, dans les dissolutions vertes, un précipité blanc-verdâtre d'oxalate : $C^2O^6 2UO + 6HO$.

L'*acide sulfhydrique*. — Pas d'action.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir.

L'*acide azotique* les transforme même à froid en sels jaunes.

Caractères distinctifs des sels jaunes d'uranium (Sels de peroxyde).

La dissolution de ces sels donne, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des précipités jaunes d'uranates alcalins, insolubles dans un excès de réactif.

Carbonate de soude. — Précipité jaune de carbonate, soluble dans un excès de réactif et dans le carbonate d'ammoniaque.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité rouge-brun.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

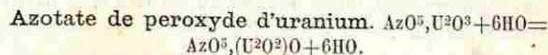
Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune-brun, presque insoluble dans un excès de réactif.

Protochlorure d'uranium. UCl.

On obtient ce composé en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange de charbon et d'un oxyde quelconque d'uranium. Ce protochlorure, qui est volatil, va se condenser à une certaine distance de la partie chauffée, sous forme d'octaèdres vert-foncé.

C'est en effectuant cette opération avec l'urane, qui était alors considérée comme un métal, et en remarquant que la formation de ce protochlorure était accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, que M. Péligot fut amené à constater la présence de l'oxygène dans cette urane et par suite à la découverte de l'uranium.

Le protochlorure d'uranium est très-déliquescent. Sa dissolution, étant soumise à l'évaporation, fournit de l'acide chlorhydrique et laisse l'oxyde comme résidu.



Ce sel cristallise en prismes volumineux d'un beau jaune à reflets verdâtres. Cette même couleur se retrouve dans les différents sels cristallisés formés par le sesquioxyde d'uranium.

On prépare cet azotate au moyen de la *pechblendé*, minéral qui renferme 75 à 80 pour 100 d'oxyde d'uranium. On grille ce minéral pulvérisé afin de chasser la plus grande partie de l'arsenic qu'il renferme, puis on le traite par l'acide azotique. Lorsque l'attaque est terminée, on évapore à siccité et on reprend par l'eau, qui sépare à l'état insoluble des sous-sels de peroxyde de fer et du

sulfate de plomb. Dans la liqueur on fait passer un courant d'acide sulfhydrique, qui précipite à l'état de sulfures le bismuth, le plomb et l'arsenic qu'elle renferme. Après filtration, on évapore la dissolution qui abandonne des cristaux jaunes d'azotate d'uranium.

Pour purifier ces cristaux des traces de matières étrangères qu'ils pourraient encore contenir, on les traite par l'éther, qui jouit de la propriété de dissoudre l'azotate d'uranium (M. Péligot).

A l'aide de ce sel ou de l'oxyde pur qu'on en retire, on peut se procurer avec facilité les divers composés de l'uranium.

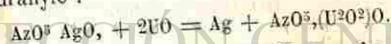
Le sesquioxyde d'uranium présente cette particularité que les sels auxquels il donne naissance renferment un seul équivalent d'acide, tandis que les sels correspondants formés par les autres sesquioxydes, tels que ceux de chrome, de fer, d'aluminium en contiennent toujours trois équivalents, et cependant ces sels d'uranium présentent les caractères des sels neutres.

D'autre part, quand on fait passer un courant de chlore sur le protoxyde d'uranium, il se produit un composé chloré dans lequel l'oxygène de cet oxyde se retrouve en totalité; ce chlorure produit en se dissolvant une liqueur jaune qui présente toutes les propriétés des sels formés par le peroxyde d'uranium: sa composition est représentée par la formule $U^2O^2.Cl$.

Ces anomalies ont conduit M. Péligot à considérer le sesquioxyde d'uranium comme une combinaison de 1 équivalent d'oxygène avec un radical composé U^2O^2 , auquel il donne le nom d'*uranyle* et qui n'est autre que le corps anciennement désigné sous le nom d'*urane*.

Le sesquioxyde d'uranium devenant alors le protoxyde d'uranyle (U^2O^2O), les sels qu'il produit présentent la composition des sels neutres formés par les protoxydes. La nature exceptionnelle du chlorure oxydé d'uranium devient ainsi facile à interpréter, ce corps rentrant dans la classe des chlorures ordinaires.

Une expérience d'Ebelmen vient prêter à cette théorie l'appui le plus solide. Une dissolution d'azotate d'argent mise en contact avec le protoxyde d'uranium, laisse déposer de l'argent et se transforme en azotate d'uranyle :



C'est, comme on le voit, une décomposition analogue à celle de l'azotate d'argent par un métal tel que le cuivre, le zinc, etc.

Usages des sels d'uranium. — Associés à l'oxyde de cuivre et à d'autres oxydes colorants, ils fournissent des nuances variées très-recherchées pour la verrerie. On s'en sert également pour la coloration de la porcelaine en jaune nankin et en noir.

Un papier trempé dans une dissolution d'azotate de peroxyde

d'uranium, séché et conservé dans l'obscurité, puis exposé à la lumière sous un cliché photographique, subit une altération telle, qu'en le trempant dans une dissolution d'argent, ce métal se trouve précipité en noir sur les parties impressionnées par la lumière (M. Niepce de Saint-Victor).

ZINC. Zn.

Équiv. = 32,52.

Le zinc était connu des anciens, qui employaient la calamine pour faire du laiton. Paracelse paraît être le premier chimiste qui ait décrit le zinc comme un métal particulier: ses recherches datent du commencement du XVI^e siècle.

L'exploitation du zinc n'est suivie d'une manière régulière que depuis un siècle environ; elle a pris un développement considérable depuis une trentaine d'années.

Le zinc se trouve dans la nature à l'état de sulfure de zinc (*blende*), ou de carbonate de zinc (*calamine*), souvent mêlé avec du silicate.

Propriétés. — Le zinc est un métal d'un blanc bleuâtre; sa texture est lamelleuse; la densité du zinc fondu est égale à 6,862; celle du zinc laminé s'élève à 7,215.

Le zinc a une mollesse particulière; il adhère aux limes avec lesquelles on le travaille; on dit qu'il *graisse les limes*. Il est peu sonore, et assez mou, mais moins que le plomb et l'étain.

Lorsqu'il est très-pur, il se réduit sous l'action du marteau en feuilles minces qui ne se fendillent pas sur les bords. Le zinc du commerce n'est pas aussi malléable que le zinc pur; à froid il se gercé en même temps qu'il s'aplatit sous le choc du marteau; mais à la température de 130 à 150°, il devient malléable, et peut être forgé, laminé et même tiré en fils très-déliés.

A 205°, le zinc devient très-cassant; on le pulvérise facilement dans un mortier de fer chauffé à cette température.

Ce métal a peu de ténacité; un fil de zinc de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 12 kilogrammes.

Le zinc entre en fusion à la température de 412°; si on le laisse refroidir lentement, il cristallise en prismes à base hexagonale. Le zinc peut cristalliser dans un autre système cristallin, et affecter la forme de dodécaèdres rhomboïdaux qui sont semblables aux cristaux de pyrite jaune et de cobalt gris (M. Nicklès).

Lorsque le zinc est fondu, on le réduit aisément en grenaille en le faisant tomber d'une certaine hauteur dans une terrine remplie d'eau.

Le zinc est volatil; quand on le chauffe au rouge blanc, vers 4000°, il entre en ébullition et distille. Cette distillation peut se

faire dans un creuset de terre, dont le fond porte un tube de terre qui monte dans l'intérieur du creuset, un peu au-dessus de la moitié de sa hauteur : ce tube passe à travers la grille du fourneau, et vient se rendre au-dessous de cette grille dans un vase plein d'eau. Le creuset doit être seulement à moitié plein de zinc; on lute avec soin le couvercle et on chauffe au rouge blanc; les vapeurs métalliques sont chassées de haut en bas, et se condensent dans le tube, qui laisse ensuite couler le zinc dans l'eau.

On distille aussi le zinc dans une cornue de terre; pour éviter que le col de la cornue ne s'obstrue, on a soin de faire sortir de temps en temps le zinc condensé dans le col de la cornue, au moyen d'une tige de fer, et on le fait tomber dans un têt.

Le zinc du commerce n'est jamais pur. Il contient à peu près 1 centième de son poids de corps étrangers, qui sont surtout le plomb et le fer; on y trouve quelquefois du carbone, du cuivre, du cadmium, de l'arsenic et de l'indium.

La distillation ne purifie pas complètement le zinc des métaux étrangers avec lesquels il est allié. Le zinc distillé retient encore de l'arsenic, du cadmium et même du plomb. Pour le débarrasser de l'arsenic, on le fait chauffer au rouge avec $\frac{1}{5}$ environ de son poids de nitre, qui oxyde une partie du zinc et transforme l'arsenic en arséniate de potasse : on reprend la masse par l'eau qui enlève tous les composés solubles, et l'on dissout ensuite le zinc dans l'acide sulfurique faible; le plomb passe à l'état de sulfate insoluble; le cuivre et le cadmium peuvent être précipités à l'état de sulfures au moyen de l'acide sulfhydrique : il reste alors dans la liqueur du sulfate de zinc pur que l'on précipite par un carbonate alcalin : le carbonate de zinc est ensuite réduit par le charbon.

Le zinc ne s'oxyde pas dans l'air sec; exposé à l'air humide, il se recouvre rapidement d'une couche blanchâtre et très-mince d'hydrocarbonate d'oxyde de zinc, qui préserve le reste du métal d'une altération subséquente.

Le zinc chauffé au contact de l'air s'enflamme vers 500° , et brûle avec une flamme blanche dont l'éclat est dû surtout à la présence de l'oxyde de zinc qui est fixe et infusible : un creuset, contenant du zinc que l'on chauffe au rouge, se remplit en peu de temps de flocons lanugineux d'oxyde de zinc.

Le zinc décompose la vapeur d'eau à une température supérieure à 100° , et donne de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc. Le zinc décompose l'eau à froid sous l'influence des acides, même faibles, et dégage de l'hydrogène : $\text{SO}^3, \text{HO} + \text{Zn} = \text{SO}^3, \text{ZnO} + \text{H}$; c'est ainsi que l'on prépare l'hydrogène.

Le zinc du commerce, qui contient de petites quantités de fer, de plomb, de soufre, d'arsenic, de phosphore et de carbone, se

dissout rapidement dans les acides; le zinc pur, au contraire, n'est attaqué qu'avec lenteur par ces mêmes acides. Dans le cas du zinc ordinaire, la décomposition de l'eau est déterminée par la présence des métaux étrangers qui, étant électro-négatifs par rapport au zinc, forment une pile où le zinc est l'élément oxydable.

L'existence du plomb et d'autres métaux étrangers dans le zinc du commerce explique en outre le résidu que laisse ce métal, quand on le dissout dans un acide étendu.

Les hydrates de potasse et de soude dissolvent le zinc sous l'influence de la chaleur, forment des zincates alcalins et dégagent de l'hydrogène. $\text{Zn} + \text{KO}, \text{HO} = \text{ZnO}, \text{KO} + \text{H}$.

Le zinc précipite de leurs dissolutions un grand nombre de métaux moins oxydables que lui, comme le cuivre, le plomb, le mercure ou l'argent.

Usages du zinc. — Le zinc réduit en feuilles est employé pour toitures, gouttières, tuyaux de conduite, ornements repoussés. Le zinc est l'élément électro-positif des piles employées par l'industrie. Pulvérisé, il est employé dans les feux d'artifice pour produire des étoiles brillantes. Indépendamment de ses applications à l'état libre, il entre dans la composition du *laiton*, du *maillechort*. Le fer galvanisé, employé pour les fils télégraphiques, etc., est du fer recouvert de zinc par immersion dans un bain de ce métal.

Oxyde de zinc. ZnO .

Équiv. = 40,52.

Le protoxyde de zinc était connu autrefois sous les noms de *fleurs de zinc*, *pompholix*, *nihilum album*, *lana philosophica*, etc.

Cet oxyde est blanc; il devient jaune quand on le calcine, mais reprend sa couleur primitive par le refroidissement. Il est complètement fixe et indécomposable par la chaleur. L'oxyde de zinc est réduit facilement par le charbon et par l'hydrogène.

L'oxyde de zinc anhydre se dissout assez difficilement dans les dissolutions alcalines même concentrées; mais lorsqu'on le fond au creuset d'argent avec de la potasse ou de la soude, il forme avec ces bases des combinaisons solubles dans lesquelles l'oxyde de zinc joue le rôle d'acide.

On peut préparer l'oxyde de zinc anhydre en chauffant du zinc dans un creuset ouvert; une partie de l'oxyde s'échappe du creuset sous la forme de flocons blancs, et il en reste une grande partie attachée aux parois du creuset ou à la surface du métal; on le détache de temps en temps pour laisser un libre accès à l'air.

L'oxyde de zinc peut encore être obtenu en soumettant à la cal-

cination l'azotate de zinc, ou le carbonate de zinc que l'on obtient par double décomposition.

Dans l'industrie, c'est toujours par l'oxydation directe du métal, fortement chauffé dans des cornues, que l'on prépare l'oxyde de zinc. Le métal est réduit en vapeurs, lesquelles, brûlées par un courant d'air, donnent de l'oxyde, qui va se déposer dans des chambres placées à la suite des cornues.

Applications. — L'oxyde de zinc, mêlé à des huiles siccatives, peut remplacer la céruse, et porte alors le nom de *blanc de zinc*. Cette couleur présente l'avantage de ne pas noircir, comme la céruse, par les émanations sulfureuses; en outre, son emploi n'offre aucun des dangers auxquels celui du blanc de plomb expose les ouvriers, mais elle ne résiste pas aussi bien que la céruse aux intempéries de l'air.

On peut obtenir une peinture résistant bien à l'air et à l'humidité, en délayant l'oxyde de zinc dans une dissolution concentrée (58° Baumé) de chlorure de zinc, additionnée d'un peu de carbonate de soude (Sorel). On applique cette couleur sur les substances à recouvrir, et, au bout de quelques heures, elle est déjà adhérente et dure.

L'oxyde de zinc délayé dans l'azotate de cobalt et chauffé au rouge, donne une couleur verte connue sous le nom de vert de Rihmann.

Oxyde de zinc hydraté. — L'oxyde de zinc hydraté s'obtient en versant de la potasse étendue dans une dissolution d'un sel de zinc; on doit éviter d'ajouter un excès d'alcali qui dissoudrait l'hydrate d'oxyde de zinc. Ce corps est blanc; après une dessiccation à l'air sec, il a pour composition ZnO,HO . Lorsqu'il vient d'être précipité, il se dissout très-facilement dans les dissolutions alcalines même très-étendues, mais il perd cette propriété par une simple dessiccation à la température ordinaire, et ne se dissout plus dans les alcalis que sous l'influence de la chaleur.

Les composés salins qui prennent ainsi naissance portent le nom de *zincates*.

L'oxyde de zinc est un oxyde indifférent; il joue le rôle de base vis-à-vis des acides, et le rôle d'acide vis-à-vis des alcalis.

Abandonné au contact de l'air, il en absorbe rapidement l'acide carbonique.

Lorsqu'on introduit du fer et du zinc dans un flacon contenant de la potasse ou de l'ammoniaque, il se dégage de l'hydrogène, et il se dépose contre les parois du vase des cristaux brillants qui ont pour formule: ZnO,HO , et qui dérivent d'un prisme droit rhomboïdal (M. Nicklès); le zinc seul se dissout dans cette réac-

tion, et le fer sert de pôle positif; ce dernier métal peut être remplacé par du plomb ou par du cuivre.

Caractères distinctifs des sels de zinc.

Les sels de zinc sont incolores, d'une saveur styptique, amère et nauséabonde. Ils sont vénéneux et agissent à faible dose, comme l'émétique; ils ont été longtemps employés comme vomitifs. Le zinc, étant un métal qui s'oxyde facilement sous l'influence des matières organiques et dont les sels sont vénéneux, ne peut être appliqué à la confection des vases destinés à la préparation ou à la conservation des aliments ou des boissons.

Les sels de zinc ont une réaction acide; ils ne sont précipités par aucun métal; on les reconnaît aux caractères suivants:

Potasse, soude. — Précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'un sous-sel. La précipitation est incomplète; elle est entièrement empêchée par la présence des sels ammoniacaux.

Carbonate de soude ou de potasse. — Précipité blanc de carbonate basique, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans la potasse et l'ammoniaque. Ce précipité ne se forme pas quand la dissolution contient une grande quantité de sel ammoniac, mais reparait par une ébullition prolongée.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de zinc, soluble dans les acides, ainsi que dans la potasse, la soude et l'ammoniaque.

Acide oxalique ou oxalate alcalin. — Précipité blanc cristallin, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps, lorsque les dissolutions sont étendues; il est soluble dans la potasse, dans l'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique. Le sel ammoniac ne s'oppose pas sensiblement à la précipitation.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc insoluble dans les acides. Il est teint en bleu si la dissolution est très-acide.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune sale, soluble dans l'acide chlorhydrique libre. Ce précipité est le seul composé coloré que forment les sels de zinc avec les réactifs.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, à moins que l'acide du sel ne soit peu énergique. Ainsi l'acétate de zinc est précipité complètement par l'acide sulfhydrique.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc de sulfure hydraté. Si la liqueur était très-acide, le précipité ne se formerait pas.

Chauffés au chalumeau sur un charbon, à la flamme intérieure

et avec addition de carbonate de soude, les sels de zinc donnent un petit grain métallique qui dégage des fumées blanches.

Le zinc contenant presque toujours du fer, ce dernier métal entre en dissolution lorsqu'on traite le zinc du commerce par les acides; aussi les dissolutions de zinc précipitent-elles souvent en bleu par le cyanoferrure de potassium. Pour obtenir un sel de zinc exempt de fer, il suffit de mettre le zinc divisé en contact avec un excès d'acide azotique étendu d'eau. Le zinc seul entre en dissolution, tandis que le fer reste en suspension dans la liqueur à l'état d'hydrate de sesquioxyde (Gay-Lussac).

Chlorure de zinc. $ZnCl_2$.

Le chlorure de zinc est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. C'est même l'un des composés les plus solubles et les plus déliquescents que l'on connaisse.

Le chlorure de zinc fond à 250° , on peut le chauffer jusqu'à 400° sans qu'il donne des vapeurs sensibles; aussi l'emploie-t-on souvent pour former des bains destinés à chauffer des corps à une température élevée et fixe. Au rouge, il se volatilise.

On prépare le chlorure de zinc en traitant le zinc par l'acide chlorhydrique; le métal se dissout rapidement avec dégagement d'hydrogène. La liqueur qui en résulte est soumise à l'évaporation, et donne finalement une matière fusible présentant la consistance du beurre, ce qui lui fit donner autrefois le nom de *beurre de zinc*. Si l'évaporation n'est pas poussée trop loin, le composé cristallise.

La solution de chlorure de zinc est employée dans les ateliers pour décaper les surfaces métalliques que l'on veut souder à l'étain. Nous avons vu que le mélange de chlorure et d'oxyde de zinc constitue un enduit d'une grande solidité.

Sulfure de zinc. ZnS .

Le sulfure de zinc hydraté qu'on obtient en versant un sulfure soluble dans un sel de zinc, ou en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acétate de zinc, est une poudre blanche, légère, insoluble dans l'eau; c'est le seul sulfure insoluble qui soit de cette couleur; il est attaqué à chaud par l'acide chlorhydrique concentré.

Le sulfure anhydre peut être préparé par un grand nombre de procédés, mais on l'obtient, en général, en distillant à plusieurs reprises un mélange de fleur de soufre et d'oxyde de zinc.

Le sulfate de zinc chauffé avec du charbon est réduit à l'état de sulfure.

Le sulfure de zinc anhydre préparé par les méthodes précédentes est une poudre jaune beaucoup plus difficile à fondre que

le zinc; il se dissout avec lenteur dans l'acide chlorhydrique concentré, en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de zinc natif est connu sous le nom de *blende*. Il se rencontre en général dans les roches de transition ou dans les terrains primitifs stratiformes.

On rencontre rarement le sulfure de zinc à l'état de pureté; il contient en général des sulfures de fer, de cadmium, de plomb, de cuivre, d'arsenic, de l'alumine, de la silice, de la magnésie et du fluorure de calcium.

Le sulfure de zinc, grillé au rouge sombre, se transforme en sulfate; mais, à une température plus élevée, ce dernier sel se décompose et laisse pour résidu de l'oxyde de zinc: le grillage complet de la blende est assez difficile.

On peut retirer tout le zinc contenu dans la blende, en distillant ce sulfure avec 1 partie de charbon et 5 parties et un tiers de carbonate de chaux (Berzelius).

On obtient le sulfure de zinc cristallisé en employant un procédé dû à MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost. On fond un mélange de sulfate de zinc, de sulfure de baryum et de fluorure de calcium. Il se forme du sulfure de zinc, qui cristallise dans la gangue fusible formée par le mélange de sulfate de baryte produit dans la réaction et de fluorure de calcium. Le sulfure de zinc ainsi obtenu est cristallisé en prismes hexagonaux, comme le sulfure naturel de cadmium; mais le sulfure obtenu par voie humide, en chauffant en vase clos un sel de zinc et un sulfure alcalin, cristallise dans le système régulier comme la blende. On a trouvé récemment le sulfure de zinc hexagonal dans la nature; c'est donc un nouveau corps à ajouter à la liste des substances dimorphes (M. Friedel).

Sulfate de zinc. $SO_3, ZnO + 7HO$.

Le sulfate de zinc est incolore; lorsqu'il cristallise à la température ordinaire, il contient 43,92 pour 100 d'eau ou 7 équivalents. Ses cristaux affectent la forme prismatique et sont semblables aux cristaux de sulfate de magnésie. Leur saveur est âcre et styptique; ils sont efflorescents dans l'air sec.

Le sulfate à 7 équivalents d'eau, $SO_3, ZnO + 7HO$, est soluble dans deux fois et demie son poids d'eau à la température ordinaire; à 100° , il se dissout dans son eau de cristallisation. Souvent on utilise cette propriété dans le commerce pour rendre son transport plus commode; on coule le sulfate ainsi fondu dans des moules qui lui donnent la forme de briques carrées. Exposé à l'action de la chaleur, il commence par se déshydrater; à 238° , il perd son dernier équivalent d'eau de cristallisation; enfin au rouge vif il se décompose complètement en acide sulfureux, en oxygène et en oxyde de zinc.

Le sulfate de zinc constitue le résidu de la préparation de l'hydrogène au moyen du zinc et de l'acide sulfurique étendu. Il s'en produit également d'assez grandes quantités dans les piles ordinaires.

Pour obtenir le sulfate de zinc pur, on dissout le zinc du commerce dans l'acide sulfurique faible, et l'on fait passer un excès de chlore dans la liqueur pour suroxyder le fer. On fait légèrement chauffer la dissolution avec du carbonate de zinc qui précipite le sesquioxyde de fer; il ne reste plus qu'à filtrer la liqueur, et à l'évaporer, pour obtenir des cristaux de sulfate de zinc pur.

Le sulfate de zinc du commerce provient du grillage de la blende à basse température: il contient ordinairement du sulfate de magnésie et des traces de sulfates de fer et de cuivre. Il est désigné quelquefois sous le nom de *vitriol blanc*; on l'emploie dans quelques opérations de teinture; on s'en sert aussi en médecine pour les maladies des yeux. Enfin il sert dans la peinture au blanc de zinc pour rendre les huiles plus siccatives.

Carbonate de zinc. CO_2, ZnO .

Ce sel se rencontre dans la nature cristallisé en rhomboédres, comme les carbonates de chaux et de magnésie: on le trouve aussi en stalactites et en masses amorphes.

Il est connu des minéralogistes sous les noms de *smithsonite*, *calamine*, *zincnite*.

Le carbonate de zinc naturel est souvent mélangé au silicate de zinc, aux carbonates de fer, de cuivre, et à la galène. Sa formule est CO_2, ZnO .

Le carbonate de zinc est insoluble dans l'eau pure, mais il est légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

On obtient un carbonate de zinc cristallisé en dissolvant de l'oxyde de zinc dans la potasse ou la soude, et en abandonnant la dissolution à elle-même au contact de l'air; elle absorbe ainsi peu à peu de l'acide carbonique, et laisse déposer des cristaux.

Le carbonate de zinc, soumis à l'action de la chaleur, perd son eau en même temps que son acide carbonique, et laisse un résidu d'oxyde de zinc.

Extraction du zinc.

Bien que les minéraux qui contiennent du zinc soient nombreux, il n'y en a que trois qui soient assez abondants pour servir de minerais, et encore l'un d'eux, le silicate, étant irréductible par le charbon, ne peut servir à l'extraction du zinc par les procédés actuellement employés: les minerais de zinc se réduisent donc à

deux, qui sont la *calamine* (carbonate de zinc) et la *blende* (sulfure de zinc).

Traitement métallurgique. — Le traitement métallurgique des minerais de zinc comprend deux opérations bien distinctes: la calcination ou le grillage du minerai, et la réduction de l'oxyde par le charbon dans des appareils distillatoires convenablement disposés.

Le zinc est toujours extrait de ses minerais par distillation.

On calcine d'abord la calamine pour en chasser l'eau et l'acide carbonique; cette opération s'exécute, en Belgique, dans des fours coulants analogues aux fours à chaux: en Angleterre, cette calcination se fait dans des fours à réverbère, chauffés à la houille: dans la Silésie et la Carinthie, on calcine les minerais de zinc dans des fours à réverbère chauffés par les flammes perdues des fours de réduction.

Le grillage de la blende a pour but de ramener ce sulfure à l'état d'oxyde, le soufre se dégageant à l'état d'acide sulfureux; il est très-rare qu'on y arrive en une seule opération: ordinairement on fait d'abord subir à la blende en morceaux un premier grillage pour la désagréger et chasser la plus grande partie du soufre qu'elle contient. Ce grillage s'exécute, soit dans des fours à réverbère chauffés au bois, à la houille ou à flammes perdues, soit dans des fours coulants à cuisson continue, soit dans des fourneaux à cuve à courant d'air forcé. Le soufre contenu dans la blende permet de n'ajouter du combustible qu'au commencement de la mise en feu: en chargeant les fours avec la blende et un peu de nitre, on peut employer le mélange gazeux qui se dégage au gueulard, pour la fabrication de l'acide sulfurique. La blende, grillée une première fois, est finement pulvérisée et grillée de nouveau dans un four à réverbère, qui est ordinairement chauffé par les flammes perdues du four de réduction.

Le minerai, étant ramené par le grillage ou la calcination à l'état d'oxyde, est mélangé avec son volume d'escarbilles de coke ou de houille sèche grossièrement concassée, puis chargé dans les vases de formes variables où s'opère la distillation d'après l'une des méthodes suivantes, en même temps que de l'oxyde de carbone se dégage.

Méthode belge.

La figure 49 représente le four employé en Belgique, dans les usines de la Vieille-Montagne, pour la distillation du zinc: *a* représente des cornues cylindriques dans lesquelles on introduit le mélange de charbon et d'oxyde de zinc. Chaque four contient

48 cornues; elles présentent une légère inclinaison d'arrière en avant : ces cornues communiquent avec un tube conique de fonte *b* dans lequel se fait la condensation du zinc, une allonge de tôle *c* retient et condense les vapeurs de zinc qui sont entraînées par le courant du gaz oxyde de carbone.

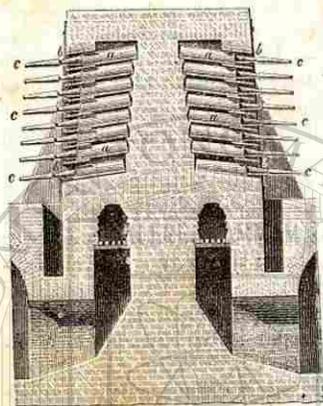


Fig. 49.

Toutes les deux heures, on fait écouler dans des poches de fer le métal liquide qui s'est condensé. Dès que la distillation s'arrête, on recharge un nouveau mélange dans les cornues.

Méthode silésienne.

En Silésie la réduction s'opère dans des espèces de moules, *M*, accolées deux à deux et reposant à plat sur les deux côtés du four (fig. 50); les vapeurs de zinc traversent une allonge de terre *A*, appelée *botte*, qui communique avec la moule, et viennent se condenser dans un récipient inférieur *O*, qui est en dehors du fourneau.

Méthode anglaise.

En Angleterre la distillation du zinc se fait *per descensum* dans un four représenté figure 51, analogue à celui des verriers. Le mélange est introduit dans des creusets *I*, dont le fond est percé d'un trou dans lequel s'engage un tube vertical en fer *h* qui descend dans un réservoir extérieur *g*, dans lequel la vapeur de zinc vient se condenser. L'ouverture inférieure du creuset est fermée,

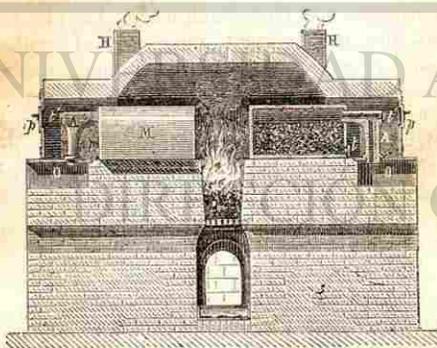


Fig. 50.

avant le chargement, au moyen d'un tampon de bois qui devient

assez poreux, en se carbonisant, pour laisser passer la vapeur de zinc, tout en retenant le minerai. Chacun des creusets est en outre muni d'un couvercle qu'on lute avec de l'argile, de manière à former une fermeture très-exacte. Le zinc distille et descend par les tubes verticaux dans les creusets inférieurs *g*, *g*.

Laminage du zinc.

— Le zinc destiné au laminage est d'abord purifié par une fusion; on le puise ensuite avec une poche et on le coule dans des lingotières. Les couches supérieures sont les plus pures: les couches inférieures où le plomb et le fer se sont concentrés sont impropres au laminage, et donnent du zinc qui est employé au moulage, à la fabrication des couleurs à base de zinc, etc. Cette refonte se fait quelquefois dans des chaudières de fonte, mais le zinc se combine alors avec une petite quantité de fer; il est mieux d'opérer la fusion dans des fours à réverbère dont la sole est d'argile réfractaire; ces fours n'ont qu'une porte placée sous la cheminée et à l'opposé de la grille: on charge les lingots de zinc brut près de l'autel, et le zinc, au fur et à mesure qu'il fond, coule sur la sole et vient se rassembler dans le bassin de réception placé devant la porte de travail; on le puise dans ce bassin pour le couler dans les lingotières. La température doit être aussi basse que possible.

Le réchauffage des lingots et des feuilles de zinc s'exécute, soit dans des fours dormants analogues à ceux qu'on emploie pour la tôle, soit dans des fours à réverbère chauffés par les flammes perdues du four à refondre le zinc. Le laminage ne peut se faire qu'à une température dont les limites, très-rapprochées, sont comprises entre 120 et 150 degrés. En deçà et au delà de ces limites, le zinc devient cassant.

CADMIUM. Cd.

Équiv. = 55,74.

Ce métal a été découvert en 1818, par Hermann et Stromeyer. Le cadmium est un métal d'un blanc bleuâtre, d'aspect ana-

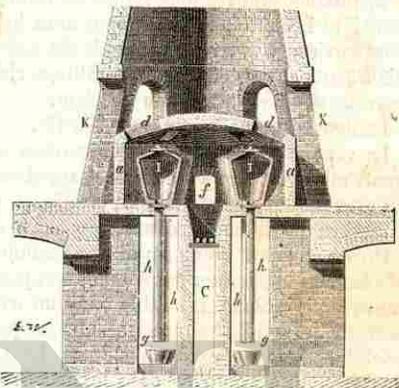


Fig. 51.

logue à celui de l'étain, malléable et ductile, qui se trouve dans la nature à l'état de sulfure et accompagne ordinairement le zinc dans ses minerais. Il est plus fusible (320°) et plus volatil (860°) que le zinc; aussi, dans les usines à zinc les premiers produits de la distillation sont les plus riches en cadmium. Ils constituent une poussière brunâtre, qu'on désigne sous le nom de *cadmie*, renfermant environ 5 pour 100 d'oxyde de cadmium. Ces produits sont mis à part, et l'on en extrait un alliage riche en cadmium par une nouvelle distillation avec du charbon.

La densité du cadmium est 8,6 à 15°.

La vapeur de cadmium est de couleur orangée; refroidie lentement, elle cristallise en octaèdres réguliers.

Le cadmium chauffé à l'air brûle et se transforme en oxyde jaune-brun, facilement réductible par l'hydrogène.

On ne connaît qu'un oxyde de cadmium CdO qui forme des sels faciles à distinguer des sels de zinc, parce que la potasse y forme un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif, et l'acide sulfhydrique, ou les sulfures solubles, un précipité jaune, également insoluble dans un excès de sulfure. Le sulfure de cadmium CdS ainsi produit est employé dans les arts à cause de sa belle couleur.

L'iodure de cadmium CdI est un composé blanc, nacré, très-brillant, inaltérable à l'air, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, employé en médecine et en photographie de préférence aux iodures alcalins. L'iodure de cadmium peut s'obtenir en faisant passer des vapeurs d'iode sur du cadmium fondu, ou bien en faisant digérer de l'iode et du cadmium humectés d'un peu d'eau.

Le sulfate de cadmium est employé en médecine dans les maladies des yeux. C'est un sel incolore, très-soluble dans l'eau, cristallisant avec 4 équivalents d'eau en beaux prismes droits à base rectangle, ayant par suite pour formule $SO_4, CdO + 4HO$. Ces cristaux, soumis à l'action de la chaleur, perdent leur eau de cristallisation, sans fondre.

INDIUM.

En examinant au spectroscope le chlorure de zinc (retiré de la blende de Freyberg) dans le but d'y rechercher le thallium, MM. Reich et Richter n'obtinrent pas de raie verte, mais une raie *indigo*, non encore observée.

Présumant avoir rencontré un nouveau métal, ils cherchèrent à l'isoler et l'obtinrent, quoiqu'en très-petite quantité, à l'état de chlorure, d'oxyde et à l'état libre; la raie indigo se manifesta alors avec tant d'éclat et de persistance, qu'ils n'hésitèrent plus à croire à l'existence du nouveau métal auquel ils ont donné le nom d'*indium*.

Ce métal est d'un blanc d'argent, et conserve son éclat métal-

lique dans l'air et dans l'eau; il est plus mou et plus malléable que le plomb et fond à 176°. Il est moins volatil que le zinc et le cadmium. Sa densité est comprise entre 7,11 et 7,27 à 20°. Les propriétés de ses composés le rapprochent du cadmium; il s'en distingue par l'insolubilité de son oxyde dans l'ammoniaque. En outre il est plus électro-négatif que le zinc et le cadmium, car ces deux métaux le déplacent à l'état métallique de ses dissolutions. Chauffé au chalumeau sur un charbon, il fond en présentant une surface brillante et en s'entourant d'un enduit jaune, en même temps que la flamme se colore en bleu. MM. Reich et Richter ont trouvé pour l'équivalent de l'indium le nombre 37,8.

Dans le traitement métallurgique de la blende, l'indium passe à la distillation avec le zinc; c'est de ce dernier métal qu'on l'extrait. On prend pour cela la masse spongieuse, résidu de l'attaque du zinc par l'acide sulfurique étendu dans la préparation de l'hydrogène. Ce résidu contient du plomb, du cuivre, du cadmium, de l'arsenic et de l'indium. On le traite par son poids d'acide sulfurique concentré et on le calcine au rouge naissant. La masse blanche obtenue est reprise par l'eau, qui laisse le sulfate de plomb à l'état insoluble. La liqueur est filtrée et traitée par l'ammoniaque en excès. Le précipité qui se forme est de l'oxyde de fer et des traces de cadmium et de zinc. Ce précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique; on réduit le fer par l'acide sulfureux et on reprécipite l'indium par le carbonate de baryte.

Pour avoir l'indium métallique, on réduit son oxyde par l'hydrogène au rouge sombre. On obtient ainsi de petits globules que l'on réunit par fusion sous une couche de cyanure de potassium.

L'indium forme avec l'oxygène deux composés, un oxyde noir In^2O et un oxyde jaune InO .

GALLIUM.

Ce nouveau métal a été découvert en 1875 par M. Lecoq de Boisbaudran dans la blende brune de Pierrefitte (Pyrénées).

Il existe dans plusieurs autres variétés de blende, notamment dans celle des Asturies et surtout dans la blende noire de Bensberg.

Les composés du gallium donnent, sous l'action de l'étincelle électrique, un spectre caractérisé principalement par une raie violette.

Le gallium fond vers 29°,5; aussi se liquéfie-t-il dès qu'on le saisit entre les doigts. Il se maintient très-facilement en surfusion. Fondu, il adhère facilement au verre, sur lequel il forme un beau miroir plus blanc que celui produit par le mercure.

Chauffé au rouge en présence de l'air, le gallium ne s'oxyde que

très-superficiellement et ne se volatilise pas. Il n'est point sensiblement attaqué à froid par l'acide nitrique.

La densité du métal est environ 4,7 à 15 degrés, densité qui le rapproche de l'aluminium. Comme ce dernier métal, d'ailleurs, il se dissout dans la potasse.

Les sels de gallium en solution acidulée ne sont pas précipités par l'acide sulfhydrique, sauf en présence d'acétate d'ammoniaque et de beaucoup d'acide acétique libre. Ils sont précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'oxyde de gallium est soluble dans l'ammoniaque en excès.

MOLYBDÈNE Mb.

Équiv. = 46,07.

L'acide molybdique fut préparé, pour la première fois, par Scheele en 1778, au moyen du sulfure de molybdène natif, qu'on avait confondu jusqu'alors avec la plombagine.

Le molybdène fut retiré quelques années plus tard, de l'acide molybdique, par Hielm et par Pelletier, puis étudié par Berzelius.

Le molybdène est blanc, il a l'apparence de l'argent mat. Sa densité est 8,615. Il raye le verre et la topaze avec facilité. Il ne fond qu'à une température bien supérieure à celle de la fusion du platine; il paraît cependant un peu plus facile à fondre que le rhodium et le tungstène. M. Debray n'a réussi à fondre le molybdène qu'en le chauffant dans un creuset de charbon protégé contre l'oxydation par une enveloppe en chaux, à l'aide de la flamme du chalumeau oxydrique. Encore, dans ces conditions, contient-il 4 à 5 pour 100 de charbon, ce qui doit lui donner de la fusibilité.

Le molybdène est inaltérable à l'air à la température ordinaire mais, si on le chauffe, il passe d'abord à l'état d'oxyde brun et enfin à l'état d'acide molybdique. Si on le porte de suite à une haute température, il brûle sans flamme, en donnant des fumées d'acide molybdique qui cristallise sur les corps froids voisins.

Le molybdène n'est dissous ni par l'acide sulfurique étendu, ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide fluorhydrique.

L'acide azotique attaque vivement le molybdène et le change en acide molybdique. L'eau régale le dissout aisément. L'acide sulfurique concentré agit sur le molybdène, à l'aide de la chaleur, et dégage de l'acide sulfureux. Le nitre le transforme rapidement en molybdate de potasse, à l'aide de la chaleur. Si l'on fait passer du chlore gazeux sur le métal chauffé, il se transforme en chlorure volatil.

On prépare le molybdène en réduisant l'acide molybdique par l'hydrogène à une température très-élevée.

Le molybdène forme avec l'oxygène, les composés : MbO , Mb^2O^3 , MbO^2 , et un acide représenté par MbO^3 .

Acide molybdique MbO^3 .

Cet acide anhydre est blanc et devient jaune par la calcination; il est fusible et volatil: il peut être obtenu ainsi cristallisé en aiguilles soyeuses et brillantes. Sa densité est 3,5.

L'acide molybdique est un peu soluble dans l'eau, qui en prend 1/570 de son poids à la température ordinaire; il est plus soluble à chaud. Sa dissolution est légèrement acide.

Les acides minéraux, l'acide phosphorique excepté, ne le dissolvent qu'en petite quantité. Il se combine avec l'acide phosphorique en formant des acides phospho-molybdiques.

On connaît l'acide molybdique à l'état soluble; il a été préparé pour la première fois par Graham en soumettant à la dialyse la solution de molybdate de soude dans l'acide chlorhydrique en excès. Après plusieurs jours, le sel marin et l'acide chlorhydrique ont traversé le dialyseur, et laissé la dissolution d'acide molybdique à l'état de pureté.

On reconnaît facilement l'acide molybdique en fondant cet acide avec un peu de carbonate de soude, reprenant par un peu d'eau et ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution de molybdate de soude ainsi obtenue; si on plonge alors dans la liqueur une lame de cuivre bien décapée, elle prend une belle couleur bleu d'azur due à la formation d'un oxyde inférieur (molybdate d'oxyde de molybdène).

On prépare l'acide molybdique au moyen du sulfure de molybdène, que l'on trouve dans la nature.

Il suffit de griller ce corps pendant un certain temps, ou de l'oxyder par l'acide azotique, pour le transformer en acide molybdique impur. On purifie l'acide molybdique en le faisant entrer en combinaison avec les bases et principalement avec l'ammoniaque, et en décomposant le molybdate d'ammoniaque par un acide qui donne de l'acide molybdique pur.

Caractères distinctifs de l'acide molybdique.

L'acide molybdique, chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, se change d'abord en MbO^2 , et enfin en molybdène si l'on chauffe très-fortement.

L'acide non calciné se dissout dans les acides. Les dissolutions sont incolores; la solution chlorhydrique en contact avec du zinc se colore bientôt en brun, en gris ou en bleu, suivant les degrés de concentration.

très-superficiellement et ne se volatilise pas. Il n'est point sensiblement attaqué à froid par l'acide nitrique.

La densité du métal est environ 4,7 à 15 degrés, densité qui le rapproche de l'aluminium. Comme ce dernier métal, d'ailleurs, il se dissout dans la potasse.

Les sels de gallium en solution acidulée ne sont pas précipités par l'acide sulfhydrique, sauf en présence d'acétate d'ammoniaque et de beaucoup d'acide acétique libre. Ils sont précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'oxyde de gallium est soluble dans l'ammoniaque en excès.

MOLYBDÈNE Mb.

Équiv. = 46,07.

L'acide molybdique fut préparé, pour la première fois, par Scheele en 1778, au moyen du sulfure de molybdène natif, qu'on avait confondu jusqu'alors avec la plombagine.

Le molybdène fut retiré quelques années plus tard, de l'acide molybdique, par Hielm et par Pelletier, puis étudié par Berzelius.

Le molybdène est blanc, il a l'apparence de l'argent mat. Sa densité est 8,615. Il raye le verre et la topaze avec facilité. Il ne fond qu'à une température bien supérieure à celle de la fusion du platine; il paraît cependant un peu plus facile à fondre que le rhodium et le tungstène. M. Debray n'a réussi à fondre le molybdène qu'en le chauffant dans un creuset de charbon protégé contre l'oxydation par une enveloppe en chaux, à l'aide de la flamme du chalumeau oxydrique. Encore, dans ces conditions, contient-il 4 à 5 pour 100 de charbon, ce qui doit lui donner de la fusibilité.

Le molybdène est inaltérable à l'air à la température ordinaire mais, si on le chauffe, il passe d'abord à l'état d'oxyde brun et enfin à l'état d'acide molybdique. Si on le porte de suite à une haute température, il brûle sans flamme, en donnant des fumées d'acide molybdique qui cristallise sur les corps froids voisins.

Le molybdène n'est dissous ni par l'acide sulfurique étendu, ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide fluorhydrique.

L'acide azotique attaque vivement le molybdène et le change en acide molybdique. L'eau régale le dissout aisément. L'acide sulfurique concentré agit sur le molybdène, à l'aide de la chaleur, et dégage de l'acide sulfureux. Le nitre le transforme rapidement en molybdate de potasse, à l'aide de la chaleur. Si l'on fait passer du chlore gazeux sur le métal chauffé, il se transforme en chlorure volatil.

On prépare le molybdène en réduisant l'acide molybdique par l'hydrogène à une température très-élevée.

Le molybdène forme avec l'oxygène, les composés : MbO , Mb^2O^3 , MbO^2 , et un acide représenté par MbO^3 .

Acide molybdique MbO^3 .

Cet acide anhydre est blanc et devient jaune par la calcination; il est fusible et volatil: il peut être obtenu ainsi cristallisé en aiguilles soyeuses et brillantes. Sa densité est 3,5.

L'acide molybdique est un peu soluble dans l'eau, qui en prend 1/570 de son poids à la température ordinaire; il est plus soluble à chaud. Sa dissolution est légèrement acide.

Les acides minéraux, l'acide phosphorique excepté, ne le dissolvent qu'en petite quantité. Il se combine avec l'acide phosphorique en formant des acides phospho-molybdiques.

On connaît l'acide molybdique à l'état soluble; il a été préparé pour la première fois par Graham en soumettant à la dialyse la solution de molybdate de soude dans l'acide chlorhydrique en excès. Après plusieurs jours, le sel marin et l'acide chlorhydrique ont traversé le dialyseur, et laissé la dissolution d'acide molybdique à l'état de pureté.

On reconnaît facilement l'acide molybdique en fondant cet acide avec un peu de carbonate de soude, reprenant par un peu d'eau et ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution de molybdate de soude ainsi obtenue; si on plonge alors dans la liqueur une lame de cuivre bien décapée, elle prend une belle couleur bleu d'azur due à la formation d'un oxyde inférieur (molybdate d'oxyde de molybdène).

On prépare l'acide molybdique au moyen du sulfure de molybdène, que l'on trouve dans la nature.

Il suffit de griller ce corps pendant un certain temps, ou de l'oxyder par l'acide azotique, pour le transformer en acide molybdique impur. On purifie l'acide molybdique en le faisant entrer en combinaison avec les bases et principalement avec l'ammoniaque, et en décomposant le molybdate d'ammoniaque par un acide qui donne de l'acide molybdique pur.

Caractères distinctifs de l'acide molybdique.

L'acide molybdique, chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, se change d'abord en MbO^2 , et enfin en molybdène si l'on chauffe très-fortement.

L'acide non calciné se dissout dans les acides. Les dissolutions sont incolores; la solution chlorhydrique en contact avec du zinc se colore bientôt en brun, en gris ou en bleu, suivant les degrés de concentration.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité brun-rouge.

Décoction de noix de galle. — Précipité vert.

Acide sulfhydrique. — En petite quantité, coloration bleue; en grande quantité, précipité noir-brun. Le précipité MbS^3 se dissout dans les sulfures alcalins.

Sulfocyanure de potassium. — Dans la solution chlorhydrique, pas de coloration. En ajoutant un peu de zinc, coloration en rouge carmin par suite de la formation d'un sulfocyanure correspondant au protoxyde ou au sesquioxyde.

TUNGSTÈNE. Tu ou W.

Équiv. = 92,06.

L'acide tungstique a été découvert par Scheele en 1780. Peu de temps après, les frères d'Elhuyart démontrèrent la présence du tungstène dans le wolfram (tungstate de fer et de manganèse), et isolèrent ce métal en réduisant l'acide tungstique.

Le tungstène, préparé à une température peu élevée, est d'un gris foncé et peut prendre de l'éclat par le frottement; il est fixe et à peu près infusible. Chauffé à 150° du pyromètre, le tungstène s'agglomère, devient très-dur et se laisse à peine attaquer par la lime.

Sa densité est comprise entre 17,1 et 17,3 pour le métal réduit par le charbon, et entre 17,9 et 18,2 pour le métal réduit par l'hydrogène.

Le tungstène s'oxyde par le grillage, brûle et se transforme en acide tungstique; il en de même lorsqu'on soumet ce métal à l'action de l'acide azotique ou de l'eau régale. Ce métal décompose l'eau au rouge vif.

On prépare le tungstène métallique en réduisant l'acide tungstique par le charbon à une très-haute température; toutefois, on n'obtient pas ainsi le métal pur, il contient toujours du carbone.

La réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène donne un métal d'une grande pureté, ou bien encore la décomposition du chlorure de tungstène par le sodium, comme l'ont proposé MM. Wöhler et H. Deville; dans ce cas, il est sans éclat et n'offre aucune texture cristalline (M. Riche).

Le tungstène se combine avec l'oxygène pour former un oxyde TuO^2 , un acide TuO^3 , et un composé intermédiaire TuO^2, TuO^3 . Nous ne parlerons que de l'acide tungstique.

Acide tungstique.

On prépare facilement l'acide tungstique anhydre en chauffant au rouge un de ses hydrates.

M. Debray a obtenu des cristaux d'acide tungstique anhydre en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur du tungstate de soude mélangé de carbonate de soude et chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine. L'acide tungstique ainsi obtenu cristallise dans le sel marin sous forme de prismes rectangulaires ou bien en trémies de couleur vert-olive foncé.

Quand on chauffe l'acide tungstique au rouge, il change de teinte, de jaune il devient orangé; mais par le refroidissement il reprend sa nuance primitive.

L'acide tungstique, même après sa calcination, est soluble dans les dissolutions alcalines et dans l'ammoniaque.

On connaît deux hydrates insolubles d'acide tungstique: le premier $TuO^3, 2HO$, est blanc, et le second TuO^3, HO est jaune.

Caractères distinctifs des tungstates.

En faisant fondre l'acide tungstique avec les carbonates alcalins, on obtient facilement des tungstates solubles dans l'eau. Les acides précipitent ces dissolutions en blanc; le précipité devient jaune par l'ébullition; il est insoluble dans un excès d'acide (différence avec l'acide molybdique), mais soluble dans l'ammoniaque.

Chlorure de baryum, chlorure de calcium. — Précipités blancs.
Acétate de plomb, azotate d'argent, azotate de protoxyde de mercure. — Précipités blancs.

Cyanoferrure de potassium. — Avec addition d'un peu d'acide, coloration en rouge brun, puis précipité de même couleur.

Teinture de noix de galle. — Avec addition d'un peu d'acide, précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Pas de précipité. En acidifiant, précipité de sulfure de tungstène brun clair.

Protochlorure d'étain. — Précipité jaune; acidifiant par l'acide chlorhydrique, et chauffant, le précipité devient d'un beau bleu.

Zinc. — Dans une solution acidulée par l'acide phosphorique, la liqueur prend une coloration bleue.

ÉTAIN. Sn.

Équiv. = 59.

L'étain est un des métaux les plus anciennement connus; il est presque aussi blanc que l'argent; cependant son reflet est un peu jaunâtre; il manifeste une odeur fort désagréable lorsqu'on le frotte entre les doigts. Il est très-malléable; on peut le réduire par le battage en feuilles minces. L'étain est peu tenace, un fil de 2 millimètres se brise sous un poids d'environ 24 kilogrammes. Il

fait entendre, quand on le ploie, un bruit particulier que l'on appelle *cri de l'étain*, et qui paraît provenir de ruptures produites dans l'intérieur du métal. L'étain est un des métaux les plus mous et les moins élastiques; aussi n'a-t-il pas de sonorité. Sa densité est 7,285, et n'augmente pas sensiblement par le martelage.

L'étain entre en fusion à la température de 228°. On peut le fondre sur une feuille de papier, lorsqu'il est en lames minces.

L'étain ne se volatilise pas aux températures les plus élevées. Il a une grande tendance à cristalliser. Ses cristaux appartiennent tantôt au système régulier, tantôt au système pyramidal. L'étain fondu qu'on abandonne à un refroidissement lent, cristallise en prismes à huit faces. Quand on décapé l'étain par un acide, on reconnaît que sa texture est cristalline.

Pour réduire l'étain en poudre, on le fait fondre à une température aussi basse que possible, et on l'agite vivement, jusqu'à ce qu'il soit refroidi, avec un pinceau formé de fils de fer très-fins. On obtient ainsi une poudre métallique que l'on met en suspension dans l'eau, et dont on sépare les parties les plus lourdes par décantation. Cette poudre d'étain mêlée avec de la glu fondue, sert dans l'Inde à préparer une espèce de peinture métallique qui prend l'aspect de l'argent lorsqu'on la brunit avec une agate.

L'étain n'agit pas sensiblement à la température ordinaire sur l'air sec ou humide; aussi peut-on le conserver pendant longtemps à l'air sans altération. Mais lorsqu'on élève la température, l'étain s'oxyde rapidement, se transforme d'abord en protoxyde d'étain, et ensuite en acide stannique anhydre. Si l'on chauffe une petite quantité d'étain au rouge blanc, au moyen d'un chalumeau, et qu'on le projette sur le sol, on voit le métal se diviser en petits globules qui brûlent avec un vif éclat.

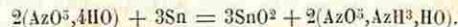
L'étain décompose l'eau au rouge, en se transformant en acide stannique.

L'acide sulfurique étendu d'eau n'attaque pas l'étain d'une manière bien sensible, mais, lorsqu'il est concentré et bouillant, il l'oxyde rapidement et dégage de l'acide sulfureux en laissant un résidu de sulfate de protoxyde d'étain, et une combinaison d'acide sulfurique et d'acide stannique.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'étain et le fait passer à l'état de protochlorure, en dégageant de l'hydrogène dont l'odeur est ordinairement alliée : $\text{Sn} + \text{ClH} = \text{SnCl} + \text{H}$. Le même acide étendu et froid ne dissout l'étain qu'avec une grande lenteur.

L'étain est attaqué par l'acide azotique qui le transforme en acide métastannique hydraté $\text{Sn}^{\text{O}}\text{O}^{10} + 10\text{HO}$, insoluble dans un excès d'acide azotique; il se dégage du bioxyde d'azote qui se transforme à l'air en vapeurs rutilantes. L'eau concourt à cette

oxydation, et son hydrogène, en s'unissant à une partie de l'azote de l'acide azotique, produit de l'ammoniaque qu'on retrouve dans la liqueur à l'état d'azotate. La réaction peut s'exprimer ainsi :



Lorsque l'acide azotique est monohydraté, il peut rester en contact avec l'étain sans l'altérer; mais si l'on ajoute une petite quantité d'eau, l'action se décide tout à coup, le métal est attaqué avec une extrême vivacité, il y a production de chaleur et quelquefois même de lumière : le mélange entre en ébullition, et dégage une grande quantité de vapeurs nitreuses.

L'acide azotique très-faible attaque aussi l'étain, mais avec lenteur.

L'eau régale dissout rapidement l'étain, et produit du bichlorure d'étain, ou de l'acide métastannique, si l'acide azotique est en excès relativement à l'acide chlorhydrique.

Les alcalis hydratés agissent sur l'étain en dégageant de l'hydrogène, et en produisant des métastannates solubles.

Les corps comburants, comme le nitre, attaquent aussi l'étain sous l'influence de la chaleur, et le font passer à l'état d'acide métastannique.

L'étain s'unit directement au soufre, au phosphore, à l'arsenic, au chlore et à un grand nombre de métaux.

L'étain du commerce contient ordinairement une petite quantité de plomb, de fer, de cuivre et d'arsenic. L'étain le plus estimé est celui de Malacca. Les marchands d'étain jugent de la pureté de ce métal en le fondant à une douce chaleur, et en examinant l'aspect de sa surface au moment où il se solidifie : l'étain le plus pur est le plus blanc, le plus brillant, et celui qui présente le moins d'indices de cristallisation à sa surface. Lorsque l'étain se recouvre de ramifications cristallines, après le refroidissement ou par l'action des acides, lorsque surtout il présente une surface d'un blanc mat, on peut être à peu près assuré qu'il contient des corps étrangers.

Pour reconnaître le degré d'impureté de l'étain, on le soumet aux épreuves suivantes.

On le réduit en grenailles ou en lames, et l'on en pèse 50 grammes qu'on traite dans un matras par 400 ou 500 grammes d'acide chlorhydrique. Si le métal est arsénifère, il laisse un résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, qui consiste en arsenic presque pur; ce résidu répand une odeur fortement alliée lorsqu'on en projette sur un charbon rouge.

On peut reconnaître si l'étain contient du plomb, du fer et du cuivre, en le faisant bouillir avec de l'acide azotique qui dissout ces trois derniers métaux et transforme l'étain en acide métastan-

nique insoluble. La dissolution, évaporée et reprise par l'eau, forme un précipité blanc avec l'acide sulfurique, quand elle renferme du plomb. Après avoir éliminé par le filtre le sulfate de plomb, on divise la liqueur en deux parties. L'une traitée par le cyanoferrure de potassium se colore en bleu, quand elle contient du fer; une lame de fer plongée dans l'autre partie se recouvre d'une couche métallique rouge quand elle renferme du cuivre.

L'étain peut être obtenu à l'état de pureté par le procédé suivant. On fait une dissolution chlorhydrique concentrée d'étain du commerce, on la laisse refroidir, et on la recouvre d'une couche d'eau en l'agitant le moins possible. On plonge une lame d'étain jusque dans la partie inférieure du vase, et au bout de quelques heures cette lame se recouvre de beaux cristaux d'étain de la plus grande netteté.

Lorsque l'étain ne renferme pas d'antimoine, on le traite par l'acide azotique qui le transforme en acide métastannique insoluble et dissout les métaux étrangers; le précipité lavé avec de l'acide chlorhydrique faible et calciné dans un creuset brasqué donne de l'étain pur.

On pensait, à une certaine époque, que l'étain du commerce contenait assez d'arsenic pour être d'un usage dangereux dans la confection des vases culinaires; en 1781, Bayen et Charlard démontrèrent que les étains de Malacca et de Banca ne renferment pas de proportions appréciables d'arsenic, et que les autres espèces d'étain en contiennent au plus 1/600, quantité tout à fait insuffisante pour donner à l'étain des propriétés vénéneuses.

Oxydes d'étain.

Les différents oxydes d'étain présentent la composition suivante :

Protoxyde d'étain	SnO;
Acide métastannique.....	Sn ² O ¹⁰ +10HO;
— stannique.....	SnO ² .HO;
Stannate de protoxyde d'étain.....	Sn ² O ³ =SnO ² .SnO;
Métastannate de protoxyde d'étain..	Sn ⁶ O ¹¹ =Sn ² O ¹⁰ .SnO.

Hydrate de protoxyde d'étain. SnO,HO.

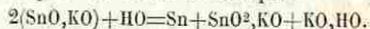
L'hydrate de protoxyde d'étain se prépare en traitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, ou mieux par le carbonate de potasse ou de soude; il se dégage de l'acide carbonique et du protoxyde d'étain hydraté qui se précipite.

Ce corps est blanc, insoluble dans l'eau; quand on le chauffe à l'abri de l'air, il perd son eau et se transforme en protoxyde anhydre.

L'hydrate de protoxyde d'étain peut jouer le rôle d'acide; il se

dissout très-facilement dans la potasse et la soude, et forme des *stannites*, mais il perd sa solubilité dans les alcalis en devenant anhydre; aussi lorsqu'on évapore, même dans le vide, une dissolution d'hydrate d'oxyde d'étain dans la potasse, l'alcali en excès déshydrate l'oxyde d'étain à un certain point de la concentration, et détermine la précipitation du protoxyde d'étain anhydre qui se dépose souvent en cristaux assez volumineux.

Si l'on évapore rapidement une dissolution de protoxyde d'étain dans la potasse concentrée et en excès, il se forme un stannate alcalin et il se dépose de l'étain métallique :



Oxyde d'étain anhydre. SnO.

Équiv. = 67.

Cet oxyde est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines étendues; il se dissout facilement dans les acides; chauffé au contact de l'air, il s'enflamme comme de l'amadou, et se transforme en acide stannique. Quand il est cristallisé, il est beaucoup moins altérable.

Selon son mode de préparation, il se présente avec des propriétés physiques différentes; il peut être brun, noir ou rouge; ces deux dernières modifications du protoxyde d'étain ont été trouvées plus récemment (Fremy).

On obtient l'oxyde d'étain anhydre et cristallisé en lames de couleur olive en faisant bouillir de l'hydrate de protoxyde d'étain avec un excès d'ammoniaque.

Une dissolution d'hydrate de protoxyde d'étain dans la potasse donne, lorsqu'on l'évapore dans le vide, des cristaux durs et brillants de protoxyde d'étain, qui sont noirs.

L'hydrate de protoxyde d'étain se déshydrate encore lorsqu'on le fait bouillir avec une eau légèrement alcaline, employée en quantité insuffisante pour le dissoudre; on obtient ainsi des cristaux noirs de protoxyde d'étain anhydre. L'oxyde d'étain noir et cristallisé, obtenu par les deux méthodes précédentes, éprouve, quand on le chauffe, une espèce de décrépitation; chaque cristal se transforme en un grand nombre de petites lames douces au toucher, de couleur olive, qui ressemblent à l'oxyde préparé par l'ammoniaque.

On peut préparer un oxyde d'étain anhydre d'un très-beau rouge de minium en précipitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, faisant bouillir l'oxyde pendant quelques minutes avec un excès d'ammoniaque, et desséchant ensuite le précipité à une température modérée en présence du sel ammoniac qui a pris naissance. On voit l'hydrate blanc se transformer en un corps

d'un très-beau rouge. Cet oxyde perd sa couleur rouge quand on le frotte avec un corps dur, et se transforme en oxyde de couleur olive, qui représente l'état le plus stable du protoxyde d'étain.

L'hydrate de protoxyde d'étain dissous dans un léger excès d'acide acétique, d'une densité de 1,06, s'en sépare peu à peu vers 56°, en petits grains cristallins pesants et compactes, d'un rouge foncé (M. Roth).

Acide métastannique. $\text{Sn}^{\text{O}^{10}} + 10\text{HO}$ (1).

L'étain traité par l'acide azotique concentré se transforme complètement en une poudre blanche, à laquelle on a donné le nom d'*acide métastannique*.

Cet acide, desséché dans de l'air sec, a pour composition : $\text{Sn}^{\text{O}^{10}} + 10\text{HO}$; exposé pendant quelque temps à une température de 100°, il perd 5 équivalents d'eau, et devient alors $\text{Sn}^{\text{O}^{10}} + 5\text{HO}$.

Il est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau, et dans les acides azotique et sulfurique étendus; l'acide sulfurique monohydraté le dissout en proportion considérable; cette combinaison n'est détruite ni par l'eau ni par l'alcool. L'acide métastannique peut également s'unir à un certain nombre d'acides organiques.

Cet acide se combine seulement à 1 équivalent de base et donne des *métastannates*, dont la formule générale est $\text{Sn}^{\text{O}^{10}}\text{MO} + 4\text{HO}$.

L'acide métastannique donne aux verres une couleur opaline; il entre dans la composition des émaux et du *pink-colour* employé à donner à la faïence la couleur rouge-sang; on prépare cette couleur en calcinant au rouge un mélange de 100 parties de bi-oxyde d'étain, 34 de craie, et une partie d'oxyde de chrome.

Acide stannique. $\text{SnO}^2 + \text{HO}$.

L'acide stannique s'obtient en décomposant par l'eau le perchlorure d'étain ou en précipitant un stannate soluble par un acide.

Cet acide est blanc, gélatineux, insoluble dans l'eau; il se dissout dans les acides azotique et sulfurique étendus, tandis que l'acide métastannique est insoluble dans ces acides; il a pour formule $\text{SnO}^2 + \text{HO}$, lorsqu'il est desséché dans le vide: si on le soumet à une légère chaleur, il se transforme en acide métastannique.

Chauffé à une température rouge, il se déshydrate complètement, devient jaune, et prend une grande dureté; l'acide stannique anhydre n'est pas décomposé par la chaleur.

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métastannique et stannique*.

Stannates.

Ces sels sont représentés par la formule générale : SnO^2MO . Les stannates alcalins cristallisent facilement. Ils peuvent être obtenus anhydres. On les prépare en dissolvant de l'acide stannique dans les alcalis, ou bien en calcinant l'acide métastannique ou les métastannates avec un excès de base.

Il existe des caractères distinctifs bien tranchés entre l'acide stannique et l'acide métastannique, et les sels formés par ces deux acides.

L'acide métastannique est insoluble dans les acides étendus; l'acide stannique s'y dissout très-sensiblement.

Les métastannates sont en général incristallisables, tandis que les stannates cristallisent avec facilité.

Les métastannates se décomposent quand on les déshydrate, tandis que les stannates peuvent exister à l'état anhydre; l'équivalent de l'acide métastannique anhydre est $\text{Sn}^{\text{O}^{10}}$, et celui de l'acide stannique est SnO^2 .

C'est donc à tort qu'on avait considéré les acides métastannique et stannique comme ayant le même équivalent, et qu'on avait confondu les combinaisons que ces deux acides peuvent former avec les bases.

Caractères distinctifs des sels d'étain.

Sels au minimum.

Les sels formés par le protoxyde d'étain rougissent toujours la teinture de tournesol. Ils sont incolores, et possèdent une saveur styptique très-persistante.

Ils exhalent une odeur désagréable de poisson, quand on les met en contact avec la peau.

Une petite quantité d'eau les dissout ordinairement sans les altérer; mais si l'eau est en proportion considérable, elle les décompose en sels acides solubles et en sous-sels blancs qui se précipitent: la présence d'un excès d'acide empêche cette décomposition.

Les sels de protoxyde d'étain forment, avec les différents réactifs, les précipités suivants:

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, soluble dans un excès d'alcali. Cette liqueur, soumise à une évaporation lente dans le vide, abandonne des cristaux de protoxyde d'étain anhydre; elle se décompose par l'ébullition en étain métallique qui se précipite sous forme d'une poudre noire, et en stannate de potasse qui reste en dissolution.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, insoluble dans un excès de précipitant. Par une ébullition pro-

d'un très-beau rouge. Cet oxyde perd sa couleur rouge quand on le frotte avec un corps dur, et se transforme en oxyde de couleur olive, qui représente l'état le plus stable du protoxyde d'étain.

L'hydrate de protoxyde d'étain dissous dans un léger excès d'acide acétique, d'une densité de 1,06, s'en sépare peu à peu vers 56°, en petits grains cristallins pesants et compactes, d'un rouge foncé (M. Roth).

Acide métastannique. $\text{Sn}^{\text{O}^{10}} + 10\text{HO}$ (1).

L'étain traité par l'acide azotique concentré se transforme complètement en une poudre blanche, à laquelle on a donné le nom d'*acide métastannique*.

Cet acide, desséché dans de l'air sec, a pour composition : $\text{Sn}^{\text{O}^{10}} + 10\text{HO}$; exposé pendant quelque temps à une température de 100°, il perd 5 équivalents d'eau, et devient alors $\text{Sn}^{\text{O}^{10}} + 5\text{HO}$.

Il est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau, et dans les acides azotique et sulfurique étendus; l'acide sulfurique monohydraté le dissout en proportion considérable; cette combinaison n'est détruite ni par l'eau ni par l'alcool. L'acide métastannique peut également s'unir à un certain nombre d'acides organiques.

Cet acide se combine seulement à 1 équivalent de base et donne des *métastannates*, dont la formule générale est $\text{Sn}^{\text{O}^{10}}\text{MO} + 4\text{HO}$.

L'acide métastannique donne aux verres une couleur opaline; il entre dans la composition des émaux et du *pink-colour* employé à donner à la faïence la couleur rouge-sang; on prépare cette couleur en calcinant au rouge un mélange de 100 parties de bi-oxyde d'étain, 34 de craie, et une partie d'oxyde de chrome.

Acide stannique. $\text{SnO}^2 + \text{HO}$.

L'acide stannique s'obtient en décomposant par l'eau le perchlorure d'étain ou en précipitant un stannate soluble par un acide.

Cet acide est blanc, gélatineux, insoluble dans l'eau; il se dissout dans les acides azotique et sulfurique étendus, tandis que l'acide métastannique est insoluble dans ces acides; il a pour formule $\text{SnO}^2 + \text{HO}$, lorsqu'il est desséché dans le vide: si on le soumet à une légère chaleur, il se transforme en acide métastannique.

Chauffé à une température rouge, il se déshydrate complètement, devient jaune, et prend une grande dureté; l'acide stannique anhydre n'est pas décomposé par la chaleur.

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métastannique et stannique*.

Stannates.

Ces sels sont représentés par la formule générale : SnO^2MO . Les stannates alcalins cristallisent facilement. Ils peuvent être obtenus anhydres. On les prépare en dissolvant de l'acide stannique dans les alcalis, ou bien en calcinant l'acide métastannique ou les métastannates avec un excès de base.

Il existe des caractères distinctifs bien tranchés entre l'acide stannique et l'acide métastannique, et les sels formés par ces deux acides.

L'acide métastannique est insoluble dans les acides étendus; l'acide stannique s'y dissout très-sensiblement.

Les métastannates sont en général incristallisables, tandis que les stannates cristallisent avec facilité.

Les métastannates se décomposent quand on les déshydrate, tandis que les stannates peuvent exister à l'état anhydre; l'équivalent de l'acide métastannique anhydre est $\text{Sn}^{\text{O}^{10}}$, et celui de l'acide stannique est SnO^2 .

C'est donc à tort qu'on avait considéré les acides métastannique et stannique comme ayant le même équivalent, et qu'on avait confondu les combinaisons que ces deux acides peuvent former avec les bases.

Caractères distinctifs des sels d'étain.

Sels au minimum.

Les sels formés par le protoxyde d'étain rougissent toujours la teinture de tournesol. Ils sont incolores, et possèdent une saveur styptique très-persistante.

Ils exhalent une odeur désagréable de poisson, quand on les met en contact avec la peau.

Une petite quantité d'eau les dissout ordinairement sans les altérer; mais si l'eau est en proportion considérable, elle les décompose en sels acides solubles et en sous-sels blancs qui se précipitent: la présence d'un excès d'acide empêche cette décomposition.

Les sels de protoxyde d'étain forment, avec les différents réactifs, les précipités suivants:

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, soluble dans un excès d'alcali. Cette liqueur, soumise à une évaporation lente dans le vide, abandonne des cristaux de protoxyde d'étain anhydre; elle se décompose par l'ébullition en étain métallique qui se précipite sous forme d'une poudre noire, et en stannate de potasse qui reste en dissolution.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, insoluble dans un excès de précipitant. Par une ébullition pro-

longée, cet hydrate se transforme en protoxyde d'étain cristallisé, de couleur olive.

Carbonate de potasse. — Dégagement d'acide carbonique et précipité blanc de protoxyde d'étain hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc gélatineux.

Cyanoferride de potassium. — Précipité blanc.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun de SnS, soluble dans les sulfures alcalins persulfurés.

Sulphhydrate d'ammoniaque. Sulfure de potassium. — Précipité brun soluble dans un grand excès de réactif, lorsque celui-ci contient des polysulfures.

Iodure de potassium. — Précipité blanc devenant jaune et souvent rouge.

Chlorure d'or. — Lorsque la dissolution est très-étendue, on obtient une coloration pourpre. Quand elle est plus concentrée, il se produit un précipité brun (pourpre de Cassius).

Bichlorure de mercure. — Réduction du sel de mercure et formation d'un précipité gris de mercure métallique très-divisé.

Le zinc plongé dans les sels d'étain détermine la précipitation de l'étain à l'état métallique, qui se dépose sous la forme de paillettes d'un gris blanc.

La présence des matières organiques empêche souvent les sels d'étain d'être précipités par les alcalis.

Sels au maximum.

Les caractères de ces sels se rapportent tous au bichlorure d'étain qui est le seul sel d'étain au maximum que l'on connaisse.

Potasse. — Précipité blanc gélatineux soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc assez soluble dans un excès de réactif.

Carbonate de potasse. — Précipité blanc accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc gélatineux qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — Précipité jaune qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune soluble dans un excès de réactif.

Chlorure d'or. — Pas de précipité.

Zinc. — Précipité d'étain.

Le chlorure d'or et le sulphhydrate d'ammoniaque sont les deux

réactifs que l'on emploie de préférence pour reconnaître l'état d'oxydation de l'étain.

Protochlorure d'étain. SnCl.

Équiv. = 94,5.

On obtient le chlorure d'étain anhydre en chauffant de l'étain dans un courant de gaz acide chlorhydrique, ou en distillant un mélange de parties égales de bichlorure de mercure et d'étain.

Pour préparer le protochlorure d'étain par voie humide, on dissout l'étain dans l'acide chlorhydrique bouillant; il se dégage de l'hydrogène dont l'odeur est fétide; la liqueur est évaporée jusqu'à cristallisation: on obtient alors des cristaux dont la composition est représentée par la formule $\text{SnCl} + 2\text{HO}$. Pour hâter la dissolution de l'étain dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de temps en temps une petite quantité d'acide azotique.

Le chlorure d'étain anhydre est brillant, d'une cassure vitreuse; introduit dans un flacon de chlore, il s'enflamme et se transforme en un liquide incolore qui est le bichlorure d'étain. Il est volatil, et distille au rouge blanc. Le chlorure d'étain hydraté peut cristalliser en octaèdres volumineux: il se dépose quelquefois d'une dissolution acide en lames micacées et brillantes. On le trouve dans le commerce cristallisé en aiguilles transparentes.

Le protochlorure d'étain possède une saveur styptique; il se dissout sans altération dans une petite quantité d'eau additionnée d'acide chlorhydrique: lorsqu'on étend d'eau sa dissolution, elle se décompose partiellement en oxychlorure SnO, SnCl insoluble et en acide chlorhydrique qui empêche la décomposition de l'autre portion de la liqueur.

Quand on le chauffe, il se déshydrate; mais une partie se décompose et dégage de l'acide chlorhydrique. A une température rouge, une quantité considérable de protochlorure d'étain anhydre passe à la distillation, et il ne reste dans le vase distillatoire qu'une petite quantité d'acide stannique.

Le protochlorure d'étain a une grande tendance à absorber l'oxygène ou le chlore pour se transformer en acide stannique ou en bichlorure d'étain; aussi l'emploie-t-on comme désoxydant ou comme déchlorurant. Il absorbe très-rapidement l'oxygène quand il est humide, se transforme en bichlorure d'étain et en un composé insoluble de bichlorure d'étain et d'acide stannique. Il fait passer le bichlorure de mercure, d'abord à l'état de protochlorure et ensuite à l'état métallique.

La solution de protochlorure d'étain, par suite de la facilité avec laquelle elle fixe l'oxygène, est un réducteur énergique. Versée

dans les sels de mercure ou d'argent, elle en précipite le métal; les sels de sesquioxyde de fer sont ramenés par elle à l'état de sels de protoxyde. Le protochlorure d'étain forme dans les dissolutions d'or un précipité brun (*pourpre de Cassius*).

Usages. — Le protochlorure d'étain, que l'on nomme souvent dans le commerce *sel d'étain*, sert dans la fabrication des toiles peintes, soit comme *mordant*, soit comme désoxydant énergique. Aussi l'emploie-t-on pour produire des *enlevages* blancs sur des fonds colorés par le sesquioxyde de fer. Il agit de la même manière sur les fonds *bistres* colorés par le sesquioxyde de manganèse. Ces sesquioxydes sont ramenés par le protochlorure d'étain à l'état de protoxydes, solubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

Bichlorure d'étain. SnCl_2 .

Équiv. = 130.

On prépare le bichlorure d'étain à l'état anhydre, appelé aussi

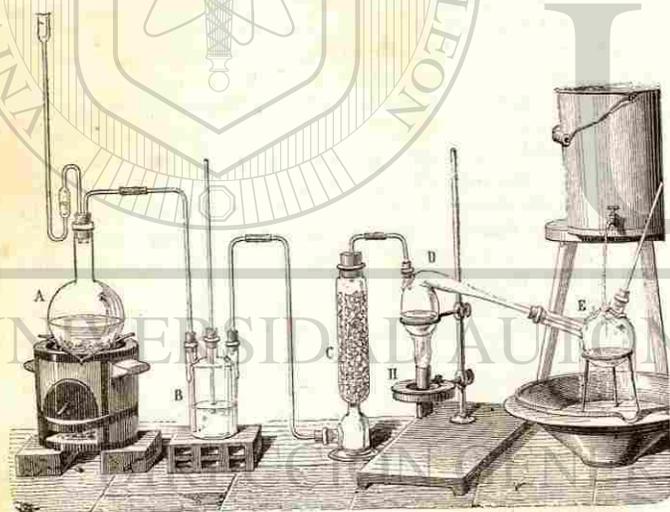


Fig. 52.

liqueur fumante de Libavius : 1° en chauffant un mélange de 4 parties de bichlorure de mercure et de 1 partie d'étain amalgamé et réduit en poudre; 2° en soumettant à l'action d'un excès de chlore sec l'étain légèrement chauffé (*fig. 52*).

Pour obtenir le bichlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 + 5\text{HO}$), appelé dans le commerce *oxymuriate d'étain*, on fait passer du chlore en excès dans une dissolution de protochlorure d'étain, ou bien on dissout l'étain dans une eau régale faite avec un grand excès d'acide chlorhydrique.

Le bichlorure d'étain anhydre est liquide et incolore; il répand à l'air des fumées blanches épaisses, parce qu'il est très-volatil à la température ordinaire et que sa vapeur, en se combinant avec l'eau contenue dans l'air, forme un hydrate qui, étant fixe, se liquéfie en fines gouttelettes. Cette propriété l'a fait appeler *liqueur fumante de Libavius*, du nom de l'auteur de sa découverte.

Le bichlorure d'étain est plus lourd que l'eau, sa densité est 2,28. On peut le distiller sans lui faire éprouver aucune décomposition; son point d'ébullition est à 120°. Sa densité de vapeur est égale à 9,2 (M. Dumas).

Il a une grande affinité pour l'eau, et se combine avec ce liquide en dégageant de la chaleur; quelques gouttes d'eau versées dans le chlorure y produisent un bruit semblable à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau. Il se forme ainsi un hydrate cristallisable qui a pour formule : $\text{SnCl}_2 + 5\text{HO}$, qui se dissout en toute proportion dans l'eau fortement acidulée par l'acide chlorhydrique, mais qui se décompose partiellement en acide chlorhydrique et en acide stannique lorsqu'on le met en présence d'une grande quantité d'eau pure.

Usages. — Le bichlorure d'étain entre dans la *composition d'étain*; on l'emploie pour préparer les toiles qui doivent recevoir les *couleurs vapeurs*, et surtout pour faire des *couleurs d'application*. Les teinturiers l'emploient pour rehausser l'éclat de la chenille et la transformer en couleur écarlate.

Un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain en proportions égales produit dans les sels d'or un précipité violet, connu sous le nom de *pourpre de Cassius*, et employé pour dorer la porcelaine.

Protosulfure d'étain. SnS .

Ce sulfure est noir et insoluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique concentré le dissout en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le protosulfure d'étain doit être considéré comme une sulfobase puissante; en effet, il se combine avec un grand nombre de sulfures, et forme des composés dans lesquels il semble jouer le rôle de base : tels sont le sulfocarbonate d'étain (CS_2, SnS), le sulfarséniate d'étain (AsS^5, SnS), etc.

Ce sulfure s'obtient par voie humide, en précipitant un sel de protoxyde d'étain par l'acide sulfhydrique : pour le préparer par

voie sèche, il faut faire chauffer de l'étain avec du soufre, pulvériser la masse et la chauffer avec une nouvelle quantité de soufre jusqu'à ce que le mélange soit entré en fusion.

Bisulfure d'étain. SnS_2 .

Ce sulfure peut être obtenu par voie sèche et par voie humide. On le prépare par voie humide en traitant une dissolution de bichlorure d'étain par l'acide sulfhydrique.

Le bisulfure d'étain ainsi obtenu est d'un jaune sale, insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse, et précipité de cette dissolution par les acides.

Le bisulfure d'étain obtenu par voie sèche a reçu le nom d'*or mussif*.

Pour le préparer, on amalgame 12 parties d'étain avec 6 parties de mercure, on broie l'amalgame avec 7 parties de fleur de soufre et 6 parties de sel ammoniac. On introduit le mélange dans un matras de verre à long col, et on le chauffe lentement au rouge sombre dans un bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs blanches.

La réaction est très-complexe; il se forme du sulfure de mercure, des chlorures de mercure, d'étain, qui se volatilisent, en même temps qu'une certaine quantité de soufre et de sel ammoniac; et l'on trouve à une petite distance du fond du ballon une couche cristalline d'or mussif.

Dans cette opération, le sel ammoniac, pour se volatiliser, emprunte à la masse une certaine quantité de chaleur, ce qui empêche la température de s'élever assez pour que le bisulfure d'étain soit décomposé; en outre, les molécules de sulfure d'étain sont entraînées par les différents produits volatils, et cristallisent en quelque sorte par sublimation.

On peut aussi obtenir le bisulfure d'étain sous forme de paillettes cristallines, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge sombre de l'acide sulfhydrique sec et saturé de vapeurs de bichlorure d'étain anhydre.

L'or mussif est d'un jaune d'or; il cristallise en belles paillettes hexagonales, douces au toucher, inattaquables par tous les acides, excepté par l'eau régale.

Le bisulfure d'étain se comporte comme un sulfacide puissant, et se combine avec les sulfobases. Il se dissout dans l'hydrate de potasse: dans ce cas, une partie du sulfure se décompose pour produire du stannate de potasse et du sulfure de potassium qui se combine avec le sulfure d'étain non décomposé.

L'or mussif sert à bronzer le bois; il est aussi employé pour frotter les coussins des machines électriques.

Extraction de l'étain.

L'extraction de l'étain est une des opérations métallurgiques qui présentent le moins de difficultés, car on retire toujours ce métal de l'acide stannique (*cassitérite*), qui se réduit facilement sous l'influence du charbon, et donne de l'étain métallique.

Le minerai cru est trié, bocardé et lavé sur des tables pour le séparer des gangues pierreuses qui l'accompagnent; puis il est soumis au grillage. L'oxyde d'étain n'éprouve aucune altération dans cette opération, tandis que les sulfures et les arsénosulfures s'oxydent et se désagrègent. On bocarde le schlich grillé, et on le soumet à un nouveau lavage, afin de séparer l'oxyde de fer pulvérentiel et les autres matières altérées par le grillage.

Par des lavages nombreux et soignés on arrive à donner à un minerai très-pauvre une grande richesse. Le résidu des lavages est en grande partie formé d'acide stannique; il est immédiatement soumis à la réduction.

La réduction s'opère soit dans un four à réverbère, soit, plus ordinairement, dans un four à manche (*fig. 53*). On charge le minerai et le charbon par couches alternatives, et l'on donne le vent. La réduction a lieu par le carbone et l'oxyde de carbone.

L'étain fondu se rassemble dans un creuset F; quand celui-ci est plein, on fait écouler le métal dans un autre creuset I, où on l'agite avec des tiges de bois vert. La vapeur d'eau et les gaz qui proviennent de la carbonisation du bois amènent à la surface les matières étrangères; on enlève les crasses et on coule l'étain dans des lingotières.

Le métal ainsi obtenu est impur; il contient toujours un peu de cuivre, de fer, d'arsenic, de plomb ou d'antimoine. — On raffine cet étain en le chauffant faiblement sur la sole inclinée d'un petit four à réverbère. Il s'opère une liquation; l'étain fond le premier, entraînant une faible proportion des métaux étrangers. L'opération répétée plusieurs fois donne le métal sensiblement pur.

Alliage d'étain et de fer (fer-blanc).

L'étain s'allie en toutes proportions avec le fer: ces alliages sont cassants, plus ou moins fusibles, selon la quantité de fer qu'ils

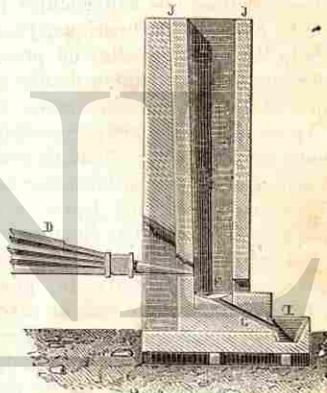


Fig. 53.

voie sèche, il faut faire chauffer de l'étain avec du soufre, pulvériser la masse et la chauffer avec une nouvelle quantité de soufre jusqu'à ce que le mélange soit entré en fusion.

Bisulfure d'étain. SnS_2 .

Ce sulfure peut être obtenu par voie sèche et par voie humide. On le prépare par voie humide en traitant une dissolution de bichlorure d'étain par l'acide sulfhydrique.

Le bisulfure d'étain ainsi obtenu est d'un jaune sale, insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse, et précipité de cette dissolution par les acides.

Le bisulfure d'étain obtenu par voie sèche a reçu le nom d'*or mussif*.

Pour le préparer, on amalgame 12 parties d'étain avec 6 parties de mercure, on broie l'amalgame avec 7 parties de fleur de soufre et 6 parties de sel ammoniac. On introduit le mélange dans un matras de verre à long col, et on le chauffe lentement au rouge sombre dans un bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs blanches.

La réaction est très-complexe; il se forme du sulfure de mercure, des chlorures de mercure, d'étain, qui se volatilisent, en même temps qu'une certaine quantité de soufre et de sel ammoniac; et l'on trouve à une petite distance du fond du ballon une couche cristalline d'or mussif.

Dans cette opération, le sel ammoniac, pour se volatiliser, emprunte à la masse une certaine quantité de chaleur, ce qui empêche la température de s'élever assez pour que le bisulfure d'étain soit décomposé; en outre, les molécules de sulfure d'étain sont entraînées par les différents produits volatils, et cristallisent en quelque sorte par sublimation.

On peut aussi obtenir le bisulfure d'étain sous forme de paillettes cristallines, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge sombre de l'acide sulfhydrique sec et saturé de vapeurs de bichlorure d'étain anhydre.

L'or mussif est d'un jaune d'or; il cristallise en belles paillettes hexagonales, douces au toucher, inattaquables par tous les acides, excepté par l'eau régale.

Le bisulfure d'étain se comporte comme un sulfacide puissant, et se combine avec les sulfobases. Il se dissout dans l'hydrate de potasse: dans ce cas, une partie du sulfure se décompose pour produire du stannate de potasse et du sulfure de potassium qui se combine avec le sulfure d'étain non décomposé.

L'or mussif sert à bronzer le bois; il est aussi employé pour frotter les coussins des machines électriques.

Extraction de l'étain.

L'extraction de l'étain est une des opérations métallurgiques qui présentent le moins de difficultés, car on retire toujours ce métal de l'acide stannique (*cassitérite*), qui se réduit facilement sous l'influence du charbon, et donne de l'étain métallique.

Le minerai cru est trié, bocardé et lavé sur des tables pour le séparer des gangues pierreuses qui l'accompagnent; puis il est soumis au grillage. L'oxyde d'étain n'éprouve aucune altération dans cette opération, tandis que les sulfures et les arséniosulfures s'oxydent et se désagrègent. On bocarde le schlich grillé, et on le soumet à un nouveau lavage, afin de séparer l'oxyde de fer pulvérentiel et les autres matières altérées par le grillage.

Par des lavages nombreux et soignés on arrive à donner à un minerai très-pauvre une grande richesse. Le résidu des lavages est en grande partie formé d'acide stannique; il est immédiatement soumis à la réduction.

La réduction s'opère soit dans un four à réverbère, soit, plus ordinairement, dans un four à manche (*fig. 53*). On charge le minerai et le charbon par couches alternatives, et l'on donne le vent. La réduction a lieu par le carbone et l'oxyde de carbone.

L'étain fondu se rassemble dans un creuset F; quand celui-ci est plein, on fait écouler le métal dans un autre creuset I, où on l'agite avec des tiges de bois vert. La vapeur d'eau et les gaz qui proviennent de la carbonisation du bois amènent à la surface les matières étrangères; on enlève les crasses et on coule l'étain dans des lingotières.

Le métal ainsi obtenu est impur; il contient toujours un peu de cuivre, de fer, d'arsenic, de plomb ou d'antimoine. — On raffine cet étain en le chauffant faiblement sur la sole inclinée d'un petit four à réverbère. Il s'opère une liquation; l'étain fond le premier, entraînant une faible proportion des métaux étrangers. L'opération répétée plusieurs fois donne le métal sensiblement pur.

Alliage d'étain et de fer (fer-blanc).

L'étain s'allie en toutes proportions avec le fer: ces alliages sont cassants, plus ou moins fusibles, selon la quantité de fer qu'ils

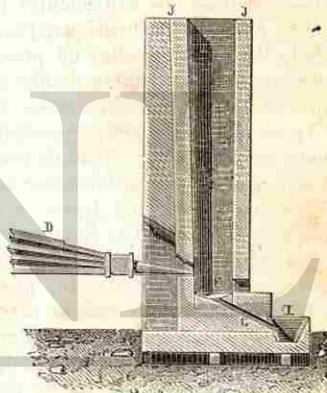


Fig. 53.

contiennent; lorsqu'on les soumet à l'action d'une douce chaleur, on peut séparer en partie l'étain du fer par liquation.

On a analysé un alliage cristallisé qui était formé de 3 équivalents de fer et 1 équivalent d'étain (M. Lassaigne).

On donne le nom de *fer-blanc* à la tôle recouverte d'un alliage de fer et d'étain. Les couches qui se trouvent en contact avec le fer sont un véritable alliage de ce métal et d'étain; celle qui forme la surface est de l'étain.

Le fer-blanc est très-précieux pour les usages domestiques, car il présente la ténacité du fer, et peut, comme l'étain, se conserver à l'air humide sans s'oxyder.

Pour que l'étain adhère à la surface des feuilles de tôle, il est indispensable de les décaper, c'est-à-dire d'enlever les couches d'oxyde de fer qui les recouvrent ordinairement. Dans ce but, on les plonge dans une eau acidulée par un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elles soient devenues très-brillantes et qu'elles ne présentent plus de taches noires à leur surface. Les feuilles de tôle sont ensuite passées dans l'eau pure, et frottées avec du chanvre et du sable.

Après ces opérations préparatoires, on les plonge pendant une heure environ dans un bain de graisse qui les sèche, on les passe au bain d'étain qui est lui-même recouvert de graisse. Les feuilles séjournent environ une heure et demie dans l'étain. Après cette immersion, on les laisse égoutter sur une grille de fer.

Les feuilles qui sortent de ce bain métallique sont toujours recouvertes d'un excès d'étain, qu'on leur enlève au moyen d'une opération qui porte le nom de *lavage*.

Cette opération consiste à plonger rapidement la feuille de fer-blanc dans un bain d'étain très-pur, de manière à fondre l'excès d'étain qui recouvre la surface du fer-blanc; on brosse la feuille, on la passe dans un nouveau bain d'étain pour effacer les marques de la brosse, et on la plonge dans un bain de suif fondu qui fait écouler l'excès d'étain. Pour terminer la préparation des feuilles de fer-blanc, il ne reste plus qu'à les nettoyer, ce qu'on fait en les frottant avec du son.

Le fer-blanc offre l'aspect de l'étain; il conserve longtemps son éclat, à moins qu'il ne présente à sa surface une fissure ou un trou qui mette le fer à découvert; il se forme alors des taches de rouille qui augmentent rapidement.

Moiré métallique.

Lorsqu'on plonge du fer-blanc dans une liqueur acide, les couches d'étain qui forment la surface entrent en dissolution, et mettent à nu les couches inférieures qui prennent une appa-

rence cristalline et chatoyante: c'est ainsi que se prépare le moiré.

On peut employer, pour moirer le fer-blanc, les mélanges suivants:

- 1^o 8 parties d'eau, 4 de sel marin, 2 d'acide azotique;
- 2^o 8 parties d'eau, 2 d'acide azotique, 3 d'acide chlorhydrique;
- 3^o 8 parties d'eau, 1 d'acide sulfurique, 3 d'acide chlorhydrique.

Le fer-blanc le plus convenable pour la fabrication du moiré est celui qui est préparé avec de l'étain très-pur.

Le fer-blanc destiné au moiré métallique doit être recouvert d'une couche d'étain plus épaisse que celle que présente le fer-blanc ordinaire: si la couche d'étain était trop mince, les cristaux mis à nu seraient toujours petits.

Pour préparer le moiré, on chauffe légèrement la feuille de fer-blanc, et l'on y passe à l'aide d'une éponge une couche bien égale de liqueur acide: on voit apparaître immédiatement les cristaux métalliques; on arrête l'action de l'acide en plongeant la feuille de fer-blanc dans l'eau; si l'acide agissait trop longtemps, la tôle serait bientôt mise à nu, et donnerait des taches noires.

Pour conserver le moiré, il faut le sécher rapidement et le recouvrir ensuite d'une couche de vernis. En employant des vernis diversement colorés, on obtient des moirés dont l'effet est souvent très-agréable.

Usages de l'étain. — L'étain, étant un métal difficilement altérable, est employé à la fabrication d'un grand nombre de vases et d'ustensiles pour l'usage domestique. Il sert surtout à étamer le cuivre. La fabrication des feuilles minces d'étain qui servent à préserver un grand nombre de substances de l'action de l'air et de l'humidité, l'étamage des glaces, la fabrication du bronze, la soudure des plombiers, le fer-blanc, emploient une grande quantité d'étain. Les deux chlorures d'étain sont des mordants très-utiles dans la teinture. L'étain sert aussi à préparer l'or mussif, la pourpre de Cassius, le *pink-colour*, la laque minérale, etc. ®

PLOMB. Pb.

Équiv. = 103,56.

Le plomb est d'un gris bleuâtre, il est ordinairement terne, quand il a subi l'action de l'air, mais assez éclatant lorsqu'il est récemment coupé. Il est très-mou. On sait qu'on peut ployer facilement des lames de plomb d'une grande épaisseur, et que ce métal est facilement rayé, même par l'ongle: frotté sur le papier, il laisse des traces d'un gris métallique.

La densité du plomb est 11,35. Cette densité n'augmente pas par le laminage ni par le martelage.

Le plomb occupe le sixième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le huitième seulement pour la ductilité. On peut le réduire en feuilles minces; on obtient des fils de plomb très-déliés qui sont très-flexibles, mais qui ont peu de ténacité; un fil de plomb de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 9 kilogrammes.

Le plomb entre en fusion à 335°; sous l'influence d'une température plus élevée, il se volatilise sensiblement, et répand des fumées très-visibles. Il possède la propriété de dissoudre une certaine quantité d'oxyde de plomb, ce qui lui donne de la dureté.

Cette solubilité de l'oxyde de plomb dans le métal peut expliquer les modifications qu'éprouve le plomb dans quelques-unes de ses propriétés physiques, lorsqu'il a été longtemps tenu en fusion au contact de l'air. Pour rendre au plomb sa mollesse, il faut l'agiter, pendant qu'il est fondu, avec un peu de charbon qui réduit l'oxyde de plomb.

Le plomb refroidi lentement cristallise en pyramides à quatre faces, ou en octaèdres réguliers.

Le plomb exposé à l'air se recouvre d'une couche grise de sous-oxyde qui préserve le reste du métal de l'oxydation. Chauffé à une température supérieure à celle de sa fusion, il absorbe rapidement l'oxygène de l'air et se transforme en protoxyde de couleur jaune, appelé *massicot*.

Le plomb abandonné dans de l'eau distillée, au contact de l'air, s'oxyde; cet oxyde, en se combinant avec l'eau et l'acide carbonique, forme à la surface du métal une croûte blanche d'hydrate et de carbonate de plomb. En même temps, un peu de l'oxyde de plomb se dissout dans l'eau. La présence d'un sel étranger, et surtout du sulfate de chaux, empêche cette oxydation; aussi emploie-t-on le plomb pour fabriquer les tuyaux qui servent à la conduite des eaux potables, lesquelles contiennent toujours des sels calcaires en dissolution, tandis que l'on ne pourrait en faire usage pour les eaux de pluie.

L'acide sulfurique étendu et l'acide chlorhydrique n'attaquent le plomb que très-difficilement; l'acide sulfurique concentré le dissout à chaud, et forme de l'acide sulfureux et du sulfate de plomb; le meilleur dissolvant du plomb est l'acide azotique.

Tous les composés du plomb sont très-vénéneux. Leurs effets ne se font sentir quelquefois qu'après un temps assez long et sont caractérisés par des coliques violentes, dites *coliques saturnines* ou *coliques de plomb*.

Usages. — Le plomb entre dans la composition des caractères

d'imprimerie, dans la soudure des plombiers; il sert à la fabrication du plomb de chasse et des balles de fusil. Réduit en feuilles minces, il est employé pour la couverture des toits, pour former les parois des chambres où l'on fabrique l'acide sulfurique. On en fait également des tuyaux de conduite pour l'eau ordinaire, et pour le gaz de l'éclairage. Les jardiniers emploient des fils de plomb pour fixer les branches à leurs supports.

Le plomb se combine avec l'oxygène en trois proportions, et produit les oxydes suivants :

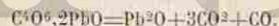
Sous-oxyde de plomb.....	Pb ² O;
Protoxyde de plomb.....	PbO;
Oxyde pur de plomb ou acide plombique....	PbO ² .

Le protoxyde de plomb et l'acide plombique peuvent se combiner entre eux et donner naissance à un oxyde salin 2PbO, PbO² connu sous le nom de *minium*.

Sous-oxyde de plomb. Pb²O.

Cet oxyde a été découvert par Dulong, qui l'a obtenu en chauffant modérément l'oxalate de plomb; son existence a été mise hors de doute par les expériences de MM. Boussingault et Pelouze.

Le sous-oxyde de plomb est le corps d'un gris noir qui se produit à la surface du plomb exposé à l'air humide. On l'obtient à l'état de pureté en chauffant l'oxalate de plomb à 300°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. L'oxalate de plomb, qui a pour formule C²O⁴, 2PbO, se décompose de cette manière :



On démontre que le sous-oxyde de plomb ne peut être considéré comme un mélange de plomb et de protoxyde de plomb, en le broyant avec du mercure qui ne forme pas d'amalgame, et en le traitant par une dissolution de sucre qui ne dissout pas de traces de protoxyde de plomb.

Les acides ou les alcalis étendus le décomposent en plomb métallique et en protoxyde de plomb qui entre en dissolution. Vers 400°, il se dédouble de la même manière, en plomb et en protoxyde.

Chauffé au contact de l'air, il brûle comme de l'amadou, et se transforme en protoxyde de plomb.

Protoxyde de plomb. PbO.

Équiv. = 111,56.

L'oxyde de plomb qui a été préparé par voie sèche, et qui n'a

pas éprouvé de fusion, porte le nom de *massicot*; lorsqu'il a été fondu, on le nomme *litharge*.

Propriétés. — Le protoxyde de plomb est solide; sa couleur varie du jaune-citron au jaune-rouge; il entre en fusion un peu au-dessous du rouge, et cristallise par le refroidissement en lames micacées.

Lorsqu'on fait fondre de la litharge dans un creuset de terre, elle agit sur la silice du creuset, et forme un silicate de plomb fusible; aussi le creuset est-il rapidement percé.

Le protoxyde de plomb est sensiblement soluble dans l'eau pure, à laquelle il communique une réaction alcaline: cette dissolution contient environ 1/7000 d'oxyde de plomb. Cet oxyde ne se dissout pas dans une eau qui renferme un sel en dissolution.

L'oxyde de plomb se combine avec tous les acides, et peut même attirer l'acide carbonique de l'air; on le considère comme une base énergique qui, par ses propriétés chimiques, se rapproche beaucoup des terres alcalines.

Le protoxyde de plomb est facilement réduit par le charbon et par l'hydrogène. Chauffé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène, et se transforme vers 300° en plomate de protoxyde de plomb, ou minium.

La litharge fondue au contact de l'air dissout une quantité d'oxygène qui peut aller jusqu'à 50 centimètres cubes par kilogramme; ce gaz se dégage quand la litharge se refroidit; l'oxyde de plomb partage cette propriété curieuse avec l'argent, qui peut aussi dissoudre de l'oxygène, quand il est en fusion.

Quand on fond la litharge rouge du commerce, et qu'on la refroidit brusquement, elle reste jaune; tandis que si on la laisse refroidir lentement, elle prend une couleur rouge (M. Leblanc).

La litharge est principalement employée dans la fabrication de la céruse.

L'oxyde de plomb joue le rôle d'acide avec les bases énergiques; il se combine par voie sèche et par voie humide avec les alcalis et les terres, et forme des sels que l'on nomme *plombites*.

Les plombites de potasse et de soude sont solubles dans l'eau. Le plombite de chaux peut cristalliser; on l'obtient en faisant bouillir de l'oxyde de plomb avec un lait de chaux. Ce dernier plombite est employé quelquefois pour teindre les cheveux en noir: dans ce cas, le plomb du plombite de chaux réagit sur le soufre contenu dans la substance organique qui constitue les cheveux, et forme du sulfure de plomb qui est noir.

Préparation. — Le protoxyde de plomb anhydre peut être obtenu dans des circonstances très-différentes.

On le prépare en chauffant le plomb à l'air, ou en soumettant à la calcination le carbonate ou l'azotate de plomb; si la température est assez élevée, l'oxyde entre en fusion et cristallise par le refroidissement.

L'oxyde de plomb se combine avec l'eau et forme un hydrate blanc (PbO, HO) que l'on obtient en précipitant un sel de plomb par la potasse ou mieux par l'ammoniaque. Cet hydrate est facilement décomposé par la chaleur, et transformé en protoxyde anhydre; il se dissout plus facilement dans les alcalis que le protoxyde anhydre.

D'après Payen, on obtient le protoxyde de plomb sous forme d'octaèdres blancs et transparents, en versant un grand excès d'ammoniaque dans une dissolution d'acétate de plomb et abandonnant la liqueur à elle-même pendant plusieurs jours.

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate de protoxyde de plomb dans une dissolution concentrée de soude caustique, en ayant soin de maintenir l'oxyde en excès, ce dernier se précipite sous la forme de petits cristaux grenus, rouges, à la condition de laisser refroidir très-lentement la liqueur. Ces cristaux, chauffés et refroidis lentement, conservent leur couleur; ils deviennent jaunes lorsque le refroidissement est brusque.

Acide plombique. PbO^2 .

Équiv. = 119,56.

Propriétés. — L'acide plombique, qu'on appelle aussi quelquefois *oxyde puce*, *peroxyde de plomb*, a été découvert par Proust; il est brun, insoluble dans l'eau, décomposable au-dessous du rouge obscur, et transformé en protoxyde de plomb et en oxygène qui se dégage. On doit le considérer comme un oxydant énergique; mis en contact avec l'ammoniaque, il l'absorbe, et se réduit partiellement en produisant de l'eau et de l'azotate d'ammoniaque. Un grand nombre de matières organiques le décomposent en présence de l'eau, et subissent une combustion incomplète.

L'acide plombique mêlé avec le sixième de son poids de soufre forme une poudre qui s'enflamme par le frottement; de l'acide sulfureux se dégage et il reste du sulfure de plomb. Il absorbe le gaz acide sulfureux en produisant une élévation de température qui peut aller jusqu'à l'incandescence, et donne du sulfate de plomb: $\text{PbO}^2 + \text{SO}^2 = \text{SO}^3, \text{PbO}$. Cette propriété est souvent utilisée dans les analyses pour séparer l'acide sulfureux des autres gaz, notamment de l'acide carbonique, et même pour le doser. L'acide plombique, agité avec de l'eau chargée d'acide sulfureux, produit également du sulfate de plomb.

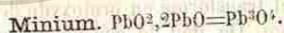
Traité par l'acide chlorhydrique, il donne du chlore et du chlorure de plomb; il se comporte donc comme le bioxyde de manganèse.

On a considéré pendant longtemps l'oxyde puce de plomb comme un oxyde indifférent, qui ne pouvait se combiner ni avec les acides ni avec les bases.

Mais on a démontré depuis que l'oxyde puce de plomb forme avec différentes bases, et principalement avec la potasse ($PbO^2, KO, 3HO$) des sels parfaitement définis et cristallisables, et que cet oxyde se comporte par conséquent comme un véritable acide métallique (Fremy).

Préparation. — Pour préparer l'acide plombique, on réduit en poudre fine le minium qui est un plumbate de protoxyde de plomb; on le mêle, dans une capsule de porcelaine ou dans un matras de verre, avec de l'acide azotique en excès étendu de deux à trois fois son poids d'eau; on porte le mélange à l'ébullition en l'agitant sans cesse. Le protoxyde de plomb contenu dans le minium forme avec l'acide azotique de l'azotate de plomb qui se dissout, tandis que l'acide plombique se sépare sous la forme d'une poudre brune insoluble; on lave ce précipité jusqu'à ce qu'il ne cède plus rien à l'eau, et on le dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 100° . Ce procédé est celui que l'on suit en général pour préparer l'acide plombique.

On peut aussi obtenir l'acide plombique en chauffant légèrement 4 parties de protoxyde de plomb avec 1 partie de chlorate de potasse; le résidu doit être lavé à l'eau bouillante.



L'acide plombique et le protoxyde de plomb se combinent en plusieurs proportions, et forment des composés d'un très-beau rouge, que l'on désigne sous le nom de *miniums*.

On prépare le minium hydraté en faisant réagir deux dissolutions alcalines de protoxyde de plomb et d'acide plombique; il se forme un précipité jaune qu'une légère calcination transforme en minium, $PbO^2, 2PbO$, d'une belle couleur rouge. Le minium est donc bien un plumbate de protoxyde de plomb (Fremy).

Préparation. — Pour préparer le minium, on calcine le plomb dans un four à réverbère jusqu'à ce qu'il soit entièrement transformé en oxyde jaune; on évite de faire entrer l'oxyde en fusion.

Le produit de cette calcination est à plusieurs reprises broyé et soumis à l'action d'un courant d'eau qui entraîne l'oxyde de plomb dans des caisses où il se dépose par le repos: c'est ainsi que se prépare l'oxyde de plomb qui porte le nom de *massicot*.

Comme le plomb employé à la préparation du massicot n'est pas pur et que les métaux qu'il contient sont différemment oxydables, la pureté du massicot varie pendant le cours de l'opération: aussi a-t-on soin de fractionner les produits, et l'on obtient ainsi différentes espèces de massicots.

Le massicot qui se produit en premier lieu contient tous les oxydes dont les métaux sont plus oxydables que le plomb. Les massicots intermédiaires contiennent peu de métaux étrangers et seulement des traces d'argent. Le cuivre et l'argent se trouvent en quantités très-notables dans les derniers massicots; les fabricants de minium donnent toujours la préférence aux massicots intermédiaires.

Le massicot destiné à la préparation du minium est introduit dans des caisses de tôle qui en contiennent environ 25 kilogrammes, et soumis, dans un four à réverbère, à une température qui ne doit pas dépasser 300° . Une chaleur plus forte décomposerait le minium. Un seul feu ne suffit pas pour transformer le massicot en minium: on le soumet à un deuxième et souvent à un troisième feu.

On doit employer pour la préparation du minium un plomb aussi pur que possible; il paraît démontré, cependant, que certaines espèces de plomb contenant du manganèse conviennent parfaitement à cette fabrication; aussi n'est-il pas rare de trouver dans le minium une certaine quantité de manganèse à l'état de permanganate de plomb.

On prépare un minium très-estimé qui porte le nom de *mine orange*, en calcinant à l'air le carbonate de plomb.

Usages. — Le minium est employé, à cause de sa belle couleur, pour colorer les papiers de tenture, la cire à cacheter, etc.; il sert à la fabrication du cristal. Pour cette dernière application, on lui donne la préférence sur la litharge, parce qu'il ne contient ni argent, ni oxyde de cuivre, qui colorent toujours le cristal, ni plomb métallique, qui en réagissant sur des traces de carbonate de potasse existant dans le cristal, produirait des bulles d'oxyde de carbone qui resteraient dans la masse vitreuse et en rendraient l'affinage presque impossible. L'excès de l'oxygène que perd le minium en formant des silicates de plomb, sert à brûler les matières organiques contenues dans la potasse.

On emploie, pour luter les joints des chaudières à vapeur, un mélange de minium et de céruse délayés dans un peu d'huile.

Le minium du commerce est souvent mélangé avec des matières terreuses, de la brique pilée, du colcothar, etc. Pour reconnaître cette fraude, on fait bouillir pendant quelques instants le minium avec de l'eau sucrée à laquelle on a ajouté une petite quantité

d'acide azotique; le minium se dissout entièrement lorsqu'il est pur; s'il est impur, les matières étrangères forment un résidu dont il est facile d'apprécier le poids (MM. Gélis et Fordos).

Caractères distinctifs des sels de plomb.

Le protoxyde de plomb est le seul oxyde de ce métal qui s'unisse aux acides pour former les sels.

Les sels de plomb sont incolores lorsque l'acide qui entre dans leur composition n'est pas coloré; leur saveur est sucrée et styptique. Les sels neutres de plomb rougissent le papier de tournesol.

Les sels de plomb sont vénéneux à faible dose. Le contact prolongé de ces sels avec les organes produit des douleurs d'entrailles, accompagnées de paralysie, que l'on connaît sous le nom de *coliques de plomb*. Les peintres, les ouvriers qui travaillent à la fabrication de la céruse et du minium, ceux qui manient le plomb sous une forme quelconque, sont sujets à cette maladie.

Il ne paraît pas que les secours de la médecine soient toujours efficaces pour guérir les coliques de plomb; toutefois on a recommandé l'emploi des limonades à l'acide sulfurique ou l'usage des sulfates solubles, et de l'iodure de potassium. Ces différents corps tendent à précipiter le sel de plomb et à paralyser son action sur l'économie animale.

Les sels de plomb forment avec les réactifs les précipités suivants :

Potasse et soude. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde de plomb soluble dans un excès de réactif, surtout sous l'influence de la chaleur.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif : ce précipité est ordinairement un sel basique, qui souvent ne se forme qu'avec lenteur.

Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate de plomb, insoluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Acide sulfurhydrique. — Précipité noir.

Lorsque les sels de plomb sont dissous dans une grande quantité d'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré y produit un précipité rouge formé de sulfure et de chlorure de plomb.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfurique et sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de plomb, insoluble dans l'eau, soluble dans le tartrate d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique bouillant; très-peu soluble dans les acides sulfurique et azotique étendus; noircissant par l'acide sulfurhydrique. Ce dernier caractère permet de le distinguer immédiatement du sulfate de baryte.

Acide chlorhydrique. — Précipité blanc de chlorure de plomb ne se formant que dans les dissolutions concentrées et se dissolvant dans une grande quantité d'eau; le chlorure de plomb est soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et se dépose en écailles satinées par le refroidissement.

Iodure de potassium. — Précipité jaune d'iodure de plomb se dissolvant dans un excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité jaune de chromate de plomb neutre, soluble dans la potasse caustique, peu soluble dans l'acide nitrique dilué.

La présence des matières organiques n'empêche pas les sels de plomb d'être précipités par les sulfates ou l'acide sulfurhydrique.

Le fer, le zinc, l'étain, précipitent le plomb de ses dissolutions sous forme de lamelles brillantes. Si l'on plonge dans un flacon qui contient une dissolution étendue d'acétate neutre de plomb un morceau de zinc qui supporte plusieurs fils de laiton ou de cuivre roulés en spirale, on voit bientôt les fils métalliques se recouvrir de végétations cristallines de plomb : cette cristallisation est appelée depuis longtemps *arbre de Saturne*. Pour obtenir un bel arbre de Saturne, on doit ajouter dans la liqueur une certaine quantité d'acide acétique, afin d'empêcher la précipitation d'un sous-sel insoluble, ou celle d'un carbonate de plomb qui se produirait par l'action de l'acide carbonique de l'air sur le sel devenu basique.

Chlorure de plomb. $PbCl$.

Équiv. = 139,06.

Le chlorure de plomb est blanc, à peine soluble dans l'eau : il exige environ 33 fois son poids d'eau bouillante pour se dissoudre; il est encore moins soluble dans l'eau froide : 1 partie de chlorure de plomb se dissout dans 135 parties d'eau froide.

Ce corps cristallise en prismes aciculaires hexaédriques ou en écailles micacées. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant; il est insoluble dans l'alcool.

Le chlorure de plomb entre facilement en fusion au-dessous du rouge, et se prend par le refroidissement en une masse grise, transparente, flexible, pouvant se couper au couteau, à laquelle les anciens chimistes ont donné le nom de *plomb corné*. Il se volatilise à la chaleur rouge, et répand des vapeurs blanches abondantes.

Les alcalis et les carbonates alcalins le font d'abord passer à l'état d'oxychlorure, et le décomposent ensuite complètement.

Préparation. — On peut obtenir le chlorure de plomb en dissolvant le plomb ou mieux l'oxyde de plomb dans l'acide chlorhy-

d'acide azotique; le minium se dissout entièrement lorsqu'il est pur; s'il est impur, les matières étrangères forment un résidu dont il est facile d'apprécier le poids (MM. Gélis et Fordos).

Caractères distinctifs des sels de plomb.

Le protoxyde de plomb est le seul oxyde de ce métal qui s'unisse aux acides pour former les sels.

Les sels de plomb sont incolores lorsque l'acide qui entre dans leur composition n'est pas coloré; leur saveur est sucrée et styptique. Les sels neutres de plomb rougissent le papier de tournesol.

Les sels de plomb sont vénéneux à faible dose. Le contact prolongé de ces sels avec les organes produit des douleurs d'entrailles, accompagnées de paralysie, que l'on connaît sous le nom de *coliques de plomb*. Les peintres, les ouvriers qui travaillent à la fabrication de la céruse et du minium, ceux qui manient le plomb sous une forme quelconque, sont sujets à cette maladie.

Il ne paraît pas que les secours de la médecine soient toujours efficaces pour guérir les coliques de plomb; toutefois on a recommandé l'emploi des limonades à l'acide sulfurique ou l'usage des sulfates solubles, et de l'iodure de potassium. Ces différents corps tendent à précipiter le sel de plomb et à paralyser son action sur l'économie animale.

Les sels de plomb forment avec les réactifs les précipités suivants :

Potasse et soude. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde de plomb soluble dans un excès de réactif, surtout sous l'influence de la chaleur.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif : ce précipité est ordinairement un sel basique, qui souvent ne se forme qu'avec lenteur.

Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate de plomb, insoluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Acide sulfurhydrique. — Précipité noir.

Lorsque les sels de plomb sont dissous dans une grande quantité d'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré y produit un précipité rouge formé de sulfure et de chlorure de plomb.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfurique et sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de plomb, insoluble dans l'eau, soluble dans le tartrate d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique bouillant; très-peu soluble dans les acides sulfurique et azotique étendus; noircissant par l'acide sulfurhydrique. Ce dernier caractère permet de le distinguer immédiatement du sulfate de baryte.

Acide chlorhydrique. — Précipité blanc de chlorure de plomb ne se formant que dans les dissolutions concentrées et se dissolvant dans une grande quantité d'eau; le chlorure de plomb est soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et se dépose en écailles satinées par le refroidissement.

Iodure de potassium. — Précipité jaune d'iodure de plomb se dissolvant dans un excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité jaune de chromate de plomb neutre, soluble dans la potasse caustique, peu soluble dans l'acide nitrique dilué.

La présence des matières organiques n'empêche pas les sels de plomb d'être précipités par les sulfates ou l'acide sulfurhydrique.

Le fer, le zinc, l'étain, précipitent le plomb de ses dissolutions sous forme de lamelles brillantes. Si l'on plonge dans un flacon qui contient une dissolution étendue d'acétate neutre de plomb un morceau de zinc qui supporte plusieurs fils de laiton ou de cuivre roulés en spirale, on voit bientôt les fils métalliques se recouvrir de végétations cristallines de plomb : cette cristallisation est appelée depuis longtemps *arbre de Saturne*. Pour obtenir un bel arbre de Saturne, on doit ajouter dans la liqueur une certaine quantité d'acide acétique, afin d'empêcher la précipitation d'un sous-sel insoluble, ou celle d'un carbonate de plomb qui se produirait par l'action de l'acide carbonique de l'air sur le sel devenu basique.

Chlorure de plomb. PbCl.

Équiv. = 139,06.

Le chlorure de plomb est blanc, à peine soluble dans l'eau : il exige environ 33 fois son poids d'eau bouillante pour se dissoudre; il est encore moins soluble dans l'eau froide : 1 partie de chlorure de plomb se dissout dans 135 parties d'eau froide.

Ce corps cristallise en prismes aciculaires hexaédriques ou en écailles micacées. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant; il est insoluble dans l'alcool.

Le chlorure de plomb entre facilement en fusion au-dessous du rouge, et se prend par le refroidissement en une masse grise, transparente, flexible, pouvant se couper au couteau, à laquelle les anciens chimistes ont donné le nom de *plomb corné*. Il se volatilise à la chaleur rouge, et répand des vapeurs blanches abondantes.

Les alcalis et les carbonates alcalins le font d'abord passer à l'état d'oxychlorure, et le décomposent ensuite complètement.

Préparation. — On peut obtenir le chlorure de plomb en dissolvant le plomb ou mieux l'oxyde de plomb dans l'acide chlorhy-

drique bouillant; il se forme aussi directement par l'action du chlore sur le plomb chauffé au rouge.

Le chlorure de plomb peut être préparé par double décomposition, en versant du sel marin dans une dissolution concentrée d'un sel de plomb.

On obtient le chlorure de plomb cristallisé en le faisant dissoudre à chaud dans l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, et en laissant refroidir la liqueur lentement.

Oxychlorures de plomb.

Le plus important de ces composés a pour formule $PbCl, 7PbO$; il est connu sous les noms de *jaune minéral*, *jaune de Paris*, *jaune de Verone*, *jaune de Turner*, *jaune de Cassel*.

Ce composé possède une belle couleur d'un jaune d'or. Il est très-fusible et passe au travers des creusets quand il est fondu. Il peut cristalliser par le refroidissement en octaèdres volumineux.

On l'obtient par les méthodes suivantes :

- 1° En fondant 1 partie de chlorure de plomb avec 6 ou 8 parties de litharge ou de massicot;
- 2° En chauffant un mélange de 10 parties de litharge et de 7 parties de sel ammoniac;
- 3° En décomposant le sel marin par la litharge en présence de l'eau; la litharge délayée en consistance de bouillie avec le quart de son poids de sel marin se transforme en un hydrate d'oxychlorure de plomb qui est blanc, et devient d'un très-beau jaune par la calcination.

Le chlorure et l'oxyde de plomb paraissent s'unir en toutes proportions par la voie sèche.

Sulfure de plomb. PbS .

Équiv. = 119,56.

Propriétés. — Le sulfure de plomb, appelé ordinairement *galène*, est le minéral de plomb le plus commun et presque le seul que l'on exploite pour en retirer le métal.

La galène est d'un gris bleuâtre métallique très-éclatant; elle est fragile. Ses faces cristallines dérivent du cube. Sa densité est 7,585. La galène est moins fusible que le plomb; elle se volatilise lentement au rouge blanc. On peut, à cette température, la distiller dans un courant d'azote.

L'hydrogène lui enlève son soufre sous l'influence de la chaleur; la vapeur d'eau la décompose en formant de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, et laisse du plomb métallique.

Le grillage transforme la galène en un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb; il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide azotique attaque facilement la galène et la change en sulfate de plomb. Les autres acides n'exercent pas d'action sensible sur elle; l'acide chlorhydrique la transforme cependant à la longue en chlorure de plomb. L'acide sulfurique concentré et bouillant produit avec la galène du sulfate de plomb et de l'acide sulfureux.

Plusieurs métaux, tels que le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, décomposent la galène sous l'influence de la chaleur; le fer en sépare le plomb à l'état de pureté.

Le nitre, fondu en proportion convenable avec le sulfure de plomb, le décompose et donne du plomb métallique qui provient de la réaction du sulfate de plomb qui se forme d'abord sur le sulfure non décomposé.

La litharge décompose facilement le sulfure de plomb, sous l'influence de la chaleur, produit de l'acide sulfureux et du plomb métallique: $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$.

En chauffant au rouge un mélange de galène et de sulfate de plomb, on obtient aussi de l'acide sulfureux et du plomb métallique: $PbS + SO_3, PbO = 2Pb + 2SO_2$.

Ces deux dernières réactions servent de base à la métallurgie du plomb.

Préparation. — On obtient artificiellement le sulfure de plomb en faisant agir 1 partie de soufre sur 3 parties de plomb en grenaille; ces deux corps se combinent avec une vive ignition. Le sulfure de plomb prend encore naissance lorsqu'en traite un sel de plomb par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble.

La galène se trouve en filons, et quelquefois en amas, dans les terrains primitifs. Elle apparaît ordinairement sous ce mode de gisement dans les terrains intermédiaires ou dans les premières couches des dépôts secondaires.

On distingue surtout deux variétés de galène: le sulfure lamellaire à grandes et à petites facettes, et le sulfure compacte.

La galène à petites facettes est toujours plus riche en argent que celle dont les cristaux sont volumineux.

Usages. — Indépendamment de son emploi en métallurgie, la galène est utilisée sous le nom d'*alquifoux*, pour vernir les poteries grossières. A cet effet, on l'applique à l'état de poudre fine à la surface de ces poteries. Sous l'influence de la chaleur, le sulfure de plomb est attaqué par l'oxygène de l'air et la silice des vases et transformé en un silicate fusible, qui produit un vernis jaune. Ce vernis a l'inconvénient d'être attaqué par le vinaigre; de là

l'impossibilité de conserver sans danger des aliments acides dans des poteries ainsi vernissées.

Azotate de plomb. AzO^5, PbO .

Équiv. = 165,56.

On obtient l'azotate de plomb neutre en dissolvant dans l'acide azotique le plomb métallique, l'oxyde ou le carbonate de plomb.

Ce sel cristallise en octaèdres réguliers, toujours anhydres; il est insoluble dans l'alcool, et se dissout dans 7 parties d'eau froide; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Ses cristaux décrépitent quand on les jette sur des charbons rouges et en activent la combustion.

L'azotate de plomb est décomposé par la chaleur, dégage de l'oxygène et de l'acide hypoazotique, et laisse un résidu d'oxyde de plomb. L'azotate de plomb sert, dans les laboratoires, à préparer l'acide hypoazotique.

Une dissolution d'azotate de plomb que l'on a fait bouillir avec un excès d'oxyde de plomb, donne par le refroidissement de gros cristaux d'azotate basique ($AzO^5, PbO + PbO, HO$).

Lorsqu'on fait digérer des lames minces de plomb avec une dissolution chaude d'azotate de plomb, la liqueur prend bientôt une teinte jaunâtre et laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'un beau jaune qui doivent être considérés comme une combinaison d'azotate et d'azotite de plomb ($AzO^5, PbO + AzO^3, PbO + HO$).

En faisant varier la proportion de plomb et la durée de la réaction, on peut obtenir d'autres composés dans lesquels l'azotate et l'azotite de plomb sont combinés dans des proportions différentes.

Sulfate de plomb. SO^3, PbO .

Équiv. = 151,56.

Propriétés. — Le sulfate de plomb est blanc, pulvérulent, insipide, toujours anhydre, insoluble dans l'eau, mais assez soluble dans les acides pour que l'on tienne compte de cette solubilité, lorsqu'on dose le plomb dans les analyses à l'état de sulfate. L'acide chlorhydrique le décompose et donne naissance à de l'acide sulfurique libre et à du chlorure de plomb, mais si l'on étend d'eau, le sulfate se régénère.

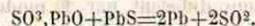
L'acide sulfurique dissout le sulfate de plomb en très-petite quantité, mais en quantité d'autant plus grande qu'il est plus concentré.

Le sulfate de plomb n'est pas décomposable par la chaleur; c'est le seul sulfate métallique qui présente cette propriété.

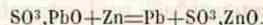
Le charbon, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, réduisent le sul-

fate de plomb à une température peu élevée, et forment, suivant les proportions employées, du sulfure de plomb, du sous-sulfure de plomb, ou du plomb métallique.

Le sulfate de plomb est transformé en plomb métallique et en acide sulfureux par le sulfure de plomb :



Le fer et le zinc chauffés avec le sulfate de plomb, en présence de l'eau pure, ou mieux de l'eau acidulée, réduisent complètement le sulfate de plomb :



Le plomb ainsi préparé ne retient pas d'argent, et peut servir pour la coupellation.

Le sulfate de plomb, chauffé avec une dissolution de carbonate de soude, se change rapidement en carbonate de plomb (céruse) et en sulfate de soude. La même réaction se fait par voie sèche.

Le sulfate de plomb existe dans la nature : on le trouve cristallisé en octaèdres.

On prépare le sulfate de plomb par double décomposition en traitant un sel de plomb par l'acide sulfurique ou un sulfate soluble. On en produit de grandes quantités dans les fabriques de toiles peintes, où l'on prépare de l'acétate d'alumine en décomposant l'alun ou le sulfate d'alumine par l'acétate de plomb.

Carbonate de plomb. CO^2, PbO .

Équiv. = 133,56.

Le carbonate de plomb est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, sensiblement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique; il est décomposé par la chaleur, dégage de l'acide carbonique et laisse un résidu de protoxyde de plomb. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air à une température insuffisante pour fondre le protoxyde de plomb, on le transforme en une espèce de minium appelée *mine orange*, d'une couleur très-vive et plus claire que celle du minium ordinaire.

Le carbonate de plomb est employé en peinture, et porte les noms de *blanc de plomb*, de *céruse* et de *blanc d'argent*; il forme la base de presque toutes les peintures à l'huile. On le mélange dans ce cas avec des huiles siccatives, telles que l'huile de lin.

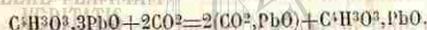
La céruse broyée avec une petite quantité d'huile constitue le *mastic des vitriers*; mais, le plus souvent, les vitriers remplacent la céruse par la craie dans la composition de leur mastic.

La céruse a l'inconvénient de tous les sels de plomb : elle noircit sous l'influence de l'acide sulfhydrique; elle est d'un maniement dangereux; les poussières de céruse, absorbées avec l'air, occa-

sionnement des accidents graves, connus sous le nom de *coliques de plomb*. M. Melsens conseille, comme remède, l'emploi de l'iode de potassium qui, rendant solubles les combinaisons du plomb, les entraîne dans les urines.

Préparation industrielle de la céruse. — On prépare la céruse par trois procédés qui diffèrent par le mode d'opérer, quoique des réactions semblables se produisent dans les trois cas.

1° *Procédé de Clichy.* — Cette méthode, due à Thenard, consiste à faire arriver un courant d'acide carbonique dans une dissolution de sous-acétate de plomb. La réaction est représentée par la formule suivante :



L'acétate neutre de plomb qui reste dans la liqueur est mis en ébullition avec un excès de litharge, et transformé en acétate de plomb tribasique qui peut de nouveau servir à la préparation de la céruse.

2° *Procédé hollandais.* — On donne le nom de *procédé hollandais* à un mode de fabrication qui est surtout employé dans les environs de Lille et de Valenciennes et qui nous vient de la Hollande.

Pour produire la céruse par ce procédé, on introduit, dans des pots de grès vernis à l'intérieur (fig. 54), une petite quantité de vinaigre de basse qualité (vinaigre de bière, etc.).



Fig. 54.

Les pots portent dans leur intérieur un rebord B sur lequel vient reposer une feuille mince de plomb roulée en spirale P. On les range les uns à côté des autres dans de grandes cases de bois, et on les recouvre de disques de plomb. Ces pots sont placés sur une couche épaisse de fumier de cheval, et l'on dispose ainsi alternativement

sur une hauteur de 5 à 6 mètres des lits de fumier et des rangées de pots.

Bientôt le fumier entre en fermentation : la température s'élève graduellement et peut atteindre jusqu'à 100°; il se dégage des quantités considérables d'acide carbonique. Des courants d'air sont ménagés avec soin dans les angles des cases, et les lames de plomb se trouvent bientôt exposées à l'action de l'air, de l'acide carbonique et des vapeurs de vinaigre qui se dégagent des pots en raison de l'élévation de température de la masse. Au bout de quelques semaines, les feuilles de plomb sont presque complètement transformées en céruse.

On détache facilement les écailles de céruse, par le choc, ou en ployant plusieurs fois les lames de plomb sur elles-mêmes. On broie la céruse soit à sec, soit avec de l'eau; on en fait une pâte molle, homogène, qu'on dessèche d'abord en l'introduisant dans de petits pots de terre très-poreuse et en la portant ensuite dans une étuve.

3° *Procédé anglais.* — On fait arriver un courant d'acide carbonique sur de la litharge humectée avec une dissolution très-faible d'acétate neutre de plomb. Cette litharge est placée dans des auges de schiste; elle est mise continuellement en mouvement par des râtaux, et reçoit un courant d'acide carbonique produit par la combustion du coke. Sous l'influence de cette faible proportion d'acétate de plomb, la litharge absorbe avec rapidité l'acide carbonique, et se trouve en quelques heures entièrement transformée en céruse.

La théorie de la fabrication de la céruse est très-simple; et l'on peut dire que tous les procédés de fabrication reviennent à décomposer par l'acide carbonique un sous-acétate de plomb.

Dans le procédé de Thenard, on précipite directement par l'acide carbonique l'acétate de plomb tribasique, qui passe à l'état de sel neutre, et peut, après avoir redissous une nouvelle quantité d'oxyde, le céder de nouveau, et un nombre de fois en quelque sorte illimité, à l'acide carbonique.

Dans le procédé hollandais, l'oxygène de l'oxyde de plomb contenu dans la céruse est fourni par l'air, et l'acide carbonique provient du fumier. Pour le prouver, il suffit de supprimer les courants d'air dans les cases; il ne se forme plus alors de traces de céruse; lorsque ces courants sont mal ménagés, la transformation du plomb en carbonate n'est que partielle. On a reconnu également qu'il ne se produit pas de céruse lorsqu'on enlève le fumier: c'est donc cette matière qui fournit l'acide carbonique.

On démontre aussi que dans le procédé hollandais il se forme à la surface des lames de plomb du sous-acétate de plomb: si l'on cherche à remplacer l'acide acétique par un autre acide organique qui ne produise pas un sel basique avec l'oxyde de plomb, il ne se fait pas de céruse: ainsi l'acide formique en présence du plomb, de l'air et de l'acide carbonique, ne produit pas de carbonate de plomb (Pelouze). Il faut donc admettre que, dans le procédé hollandais, il se produit un sous-acétate de plomb qui cède, comme dans le procédé de Thenard, une partie de sa base à l'acide carbonique, reprend ensuite une nouvelle quantité d'oxyde, qu'il cède de nouveau à l'acide carbonique, et que le même phénomène se reproduit jusqu'à ce que tout le plomb soit attaqué. A la fin de l'opération, l'acide acétique se trouve, dans la céruse, à l'état d'acétate neutre; aussi a-t-on signalé une petite quantité de ce sel dans la céruse hollandaise non lavée.

La céruse ne consiste pas ordinairement en carbonate de plomb pur, elle contient presque toujours de l'oxyde de plomb hydraté.

La céruse préparée par le procédé hollandais a pour formule : $(\text{CO}_2, \text{PbO})^2, \text{PbO}, \text{HO}$ (M. Link).

D'autres céruses ont donné à l'analyse des résultats correspondant à la formule $(\text{CO}_2, \text{PbO})^3, \text{PbO}, \text{HO}$ (M. Mulder).

Les céruses du commerce sont quelquefois mêlées avec du sulfate de baryte, du sulfate de plomb, de la craie ou du plâtre.

On reconnaît la présence des deux premiers sels et du plâtre en traitant la céruse par l'acide azotique étendu, qui dissout le carbonate de plomb et laisse les sulfates sous la forme d'une poudre insoluble.

Pour constater la présence du carbonate de chaux, on dissout la céruse dans un acide, et l'on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb; la dissolution filtrée forme, avec l'oxalate d'ammoniaque, un précipité blanc d'oxalate de chaux.

La céruse pure doit se dissoudre entièrement dans l'acide acétique.

Le blanc de Venise, le blanc de Hambourg, le blanc de Hollande sont des mélanges en proportions variables de céruse et de sulfate de baryte.

État naturel. — Le carbonate de plomb natif accompagne fréquemment la galène. Ce sel est blanc, transparent, son éclat est diamantaire, son reflet nacré; il possède la double réfraction. Il cristallise en prismes à quatre pans; il est isomorphe de l'aragonite.

Chromate de plomb. CrO_3, PbO (jaune de chrome).

Ce sel est d'un beau jaune; il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides, mais soluble dans la potasse caustique.

On prépare le chromate neutre de plomb par double décomposition, en précipitant du chromate neutre de potasse par de l'acétate neutre de plomb. La nuance du précipité varie avec l'état de neutralité des sels employés, et même avec la température à laquelle se fait la précipitation.

Le chromate de potasse donné dans les sels de plomb basiques des précipités qui sont d'autant plus rouges qu'ils contiennent une plus forte proportion d'oxyde de plomb.

Le chromate de plomb est employé en grande quantité dans la peinture à l'huile, comme couleur jaune, et dans la fabrication des toiles peintes. On s'en sert dans les laboratoires pour l'analyse de certaines matières organiques sulfurées; le chromate de plomb

abandonne de l'oxygène à ces matières; il se forme de l'eau, de l'acide carbonique et du sulfate de plomb.

Le chromate de plomb du commerce est souvent mélangé à une certaine quantité de sulfate de chaux, qui paraît rehausser son éclat.

La composition connue sous le nom de *jaune de Cologne* contient 25 de chromate de plomb, 15 de sulfate de plomb et 60 de sulfate de chaux.

La couleur connue sous le nom de *vermillon* de chrome est un chromate basique; on l'obtient en traitant le chromate de plomb par une dissolution de potasse caustique ou en faisant bouillir dans l'eau 15 parties de chromate jaune avec 2 parties de chaux.

État naturel. — Le chromate de plomb existe dans la nature; c'est en faisant l'analyse de ce minéral que Vauquelin a découvert le chrome.

Le chromate de plomb naturel (*plomb rouge*) vient en grande partie de la Sibérie. Ce corps est d'un beau rouge orangé; sa poussière est jaune; il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Sa densité est 6,63. Sa formule est : CrO_3, PbO .

Extraction du plomb.

Le plomb est un métal dont l'extraction remonte à la plus haute antiquité.

Le minéral d'où on le retire est en général le sulfure de plomb. La galène est souvent mêlée ou combinée à des minerais d'argent; dans ce cas, pendant la réduction du minéral, tout l'argent passe dans le plomb, et on le sépare ensuite par des procédés qui seront décrits plus loin.

Pour extraire le plomb de la galène, on emploie deux méthodes différentes : l'une, appelée *méthode par réduction*, consiste à faire agir le fer sur le sulfure de plomb; l'autre, qu'on désigne sous le nom de *méthode par réaction*, repose sur l'action réciproque de l'oxyde et du sulfate sur le sulfure.

Les équations suivantes expriment les réactions sur lesquelles reposent ces deux méthodes :



On applique la première méthode lorsque la gangue du minéral est très-siliceuse. Le procédé par réaction ne donnerait pas en effet de résultats avantageux avec un tel minéral; il se formerait, dans le grillage, du silicate de plomb indécomposable par la galène. On chauffe donc cette galène avec de vieilles ferrailles dans un four à réverbère ou dans un fourneau à cuve. Le fer enlève le soufre au plomb; il en résulte du plomb métallique et du sulfure

de fer qui surnage et qu'on fait écouler dans un bassin latéral.

Lorsque la gangue est peu siliceuse et que le minerai est riche, on emploie de préférence la méthode par réaction. Le minerai, après avoir été bocardé et lavé, est grillé à la chaudière du rouge sombre sur la sole d'un four à réverbère (fig. 55); il se produit tout à la fois de l'acide sulfureux qui se dégage, puis de l'oxyde et

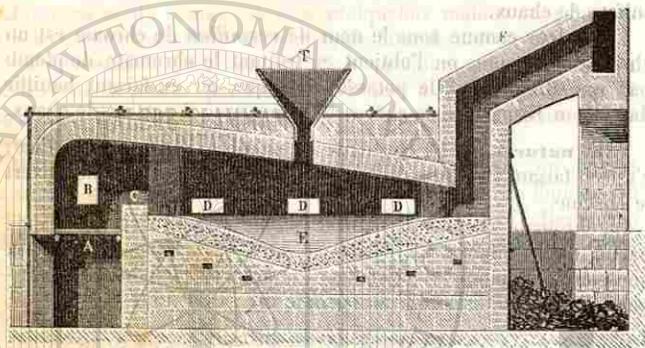


Fig. 55.

du sulfate de plomb qui restent mêlés au sulfure inaltéré. Pour faciliter ce grillage et renouveler les surfaces en contact avec l'air, un ouvrier remue de temps en temps la masse avec un ringard. Quand, à l'aspect de la matière, on reconnaît que la quantité de minerai grillé est suffisante, on ferme tous les ouvreaux et on donne un violent coup de feu. Si le sulfate, l'oxyde et le sulfure se trouvaient dans les proportions convenables, on n'obtiendrait que du plomb, le soufre se dégageant en entier à l'état d'acide sulfureux. Mais comme il n'est pas possible de réaliser pratiquement ces conditions, il s'ensuit qu'on obtient, en même temps que du plomb métallique, un sous-sulfure Pb^2S , très-fusible, qu'on sépare du métal. C'est ce qu'on appelle une *matte*; on la soumet de nouveau au même traitement pour en retirer une nouvelle quantité de plomb.

Alliages de plomb.

Le plomb s'allie avec presque tous les métaux; nous ne parlons que des alliages qui sont employés dans l'industrie.

Le plomb forme avec l'étain différents alliages, qui sont moins brillants que l'étain, mais plus durs et plus fusibles que ce dernier métal. L'alliage composé de parties égales d'étain et de plomb sert à faire les soudures; on lui a donné le nom de *sou-*

dure des plombiers. Cet alliage est plus oxydable que chacun des métaux qui le constituent; aussi l'emploie-t-on pour faire la *potée d'étain* (stannate de plomb), qui entre dans la composition des couvertes de faïences.

La fusibilité des alliages de plomb et d'étain varie beaucoup avec la proportion d'étain qu'ils contiennent.

Ces alliages peuvent être ainsi classés quant à l'usage qu'on en fait pour la fabrication de différents objets :

1° L'alliage formé de 8 de plomb et de 92 d'étain, qui sert à fabriquer les fontaines, les plats, la vaisselle :

2° L'alliage contenant 20 de plomb et 80 d'étain, avec lequel on fabrique les cuillers, les flambeaux, les écritaires.

L'alliage de plomb et d'antimoine, qui est formé de 4 parties de plomb pour 1 partie d'antimoine, sert à la confection des caractères d'imprimerie. Il s'oxyde facilement quand on le chauffe au contact de l'air.

Les propriétés physiques de cet alliage sont d'une haute importance pour l'usage auquel on le destine. Il doit être très-fusible, pour qu'il puisse prendre avec précision la forme du moule; s'il est trop mou, il se déforme par l'action de la presse; lorsqu'il est trop dur, il coupe le papier.

BISMUTH. Bi.

Équiv. = 106,4.

Le bismuth est d'un blanc jaunâtre, à cassure lamellaire; il est facile à réduire en poudre; il cristallise avec une grande facilité, et forme des trémies pyramidales qui dérivent du cube. Ses cristaux sont ordinairement recouverts à leur surface d'une couche très-mince d'oxyde, qui présente de belles teintes rouges, bleues et vertes.

Pour faire cristalliser le bismuth, on le fond d'abord à une douce chaleur; on le laisse refroidir, et lorsque la masse se recouvre d'une pellicule de métal solidifié, on décante la partie intérieure qui est encore liquide; on trouve au fond du vase où la fusion a été opérée des cristaux de bismuth. La cristallisation n'est belle et régulière que lorsque le bismuth est pur, et que surtout il ne contient pas d'arsenic.

La densité du bismuth est 9,8. Il entre en fusion à la température de 264°. Ce métal présente la propriété de se dilater beaucoup, au moment de sa solidification. Il est sensiblement volatil; quand on le chauffe au rouge vif, il répand d'abondantes vapeurs; on peut même le distiller en vases clos, mais il faut le soumettre alors à une chaleur extrêmement élevée.

Le bismuth ne s'oxyde pas dans l'air, à la température ordi-

naire. Chauffé au contact de l'air, il se transforme rapidement en oxyde.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus n'agissent sur le bismuth que très-lentement; l'acide sulfurique le dissout à chaud en dégageant de l'acide sulfureux.

L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent avec vivacité. Le dissolvant ordinaire du bismuth est l'acide azotique.

Quelques chimistes ont doublé l'équivalent du bismuth; ce qui permet alors de représenter les oxydes de ce métal par les formules BiO^2 , BiO^3 , semblables à celles des composés que l'arsenic forme avec l'oxygène; mais l'analogie entre ces corps n'est pas tellement étroite qu'elle nécessite ce changement.

Oxyde de bismuth. Bi^2O^3 .

Équiv. = 236,8.

On obtient cet oxyde à l'état d'hydrate $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{HO}$ en précipitant un sel de bismuth par la potasse ou l'ammoniaque en léger excès.

Cet hydrate est blanc, insoluble dans l'eau et dans les alcalis en excès; il se déshydrate par l'ébullition, surtout en présence d'une liqueur alcaline; dans ce cas l'oxyde de bismuth anhydre cristallise en petites aiguilles brillantes.

On peut encore produire de l'oxyde de bismuth anhydre, soit en chauffant à l'air le métal, soit en calcinant l'oxyde hydraté ou l'azotate de bismuth.

L'oxyde de bismuth anhydre est jaune-paille; il n'a ni odeur ni saveur, il est fixe, il entre en fusion sous l'influence d'une chaleur rouge, et traverse les creusets comme la litharge; sa densité est de 8,2; il est facilement décomposé par le charbon, l'hydrogène, le soufre, le chlore.

Acide bismuthique. Bi^2O^5 .

Équiv. = 252,8.

Cet acide hydraté se forme en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de potasse très-concentrée tenant en suspension de l'oxyde de bismuth (M. Arppe).

On le débarrasse de l'excès d'oxyde de bismuth non transformé en le laissant digérer quelque temps avec de l'acide azotique étendu. C'est un corps pulvérulent rouge-clair qui, à 130° , perd son équivalent d'eau et devient anhydre et brun; il est décomposé à une température plus élevée en oxygène et en un composé d'acide bismuthique et d'oxyde de bismuth $\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{Bi}^2\text{O}^3$.

On a obtenu l'acide bismuthique en combinaison avec la po-

tasse, en chauffant l'oxyde de bismuth avec un mélange de chlorate de potasse et de potasse.

On avait signalé depuis longtemps la production du bismuthate de potasse en calcinant à l'air un mélange de protoxyde de bismuth et de potasse (M. Jacquelin).

Les combinaisons de l'acide bismuthique avec les bases exigent de nouvelles recherches.

L'acide bismuthique paraît se combiner en plusieurs proportions avec le protoxyde de bismuth. On peut obtenir un composé représenté par la formule $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{Bi}^2\text{O}^5$, en faisant chauffer au contact de l'air, pendant quelque temps, un mélange d'oxyde de bismuth et de potasse. L'oxyde absorbe lentement l'oxygène, devient brun, et se transforme en bismuthate de protoxyde de bismuth (Fremy).

Caractères distinctifs des sels de bismuth.

Les sels de bismuth possèdent tous une réaction acide; l'eau les décompose en sous-sels qui se précipitent, et en sels acides qui restent en dissolution. Un excès d'acide empêche cette décomposition.

Ils sont presque tous incolores. Ils forment avec les réactifs les précipités suivants.

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde de bismuth, insoluble dans un excès de précipitant, et devenant jaune par l'ébullition.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de potasse et d'ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune pâle, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir ou brun dans les liqueurs étendues: ce précipité se forme même dans les liqueurs acides. La couleur de ce sulfure suffit pour distinguer les sels de bismuth des sels d'antimoine.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité jaune insoluble dans la potasse, soluble dans l'acide nitrique dilué; ce qui le distingue du chromate de plomb.

Le zinc précipite le bismuth de ses dissolutions sous la forme d'une masse spongieuse et noire. Le cuivre et l'étain précipitent également le bismuth à l'état métallique.

La présence des substances organiques n'empêche pas la précipitation des sels de bismuth par l'eau ou les réactifs.

Acide antimonique. Sb^2O_3 .

Équiv. = 169,94.

L'acide antimonique anhydre se prépare en dissolvant l'antimoine dans l'eau régale, évaporant à sec la solution et calcinant le résidu au rouge sombre. On obtient ainsi une poudre d'un jaune pâle.

L'acide antimonique hydraté peut être préparé en décomposant par l'eau le perchlorure d'antimoine; il se forme un précipité blanc, floconneux, qui contient 2 équivalents d'eau. On peut encore obtenir cet acide hydraté en traitant l'antimoine par de l'acide azotique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique, mais la poudre blanche qui se produit dans ce cas ne contient qu'un seul équivalent d'eau.

Ces deux hydrates d'acide antimonique n'ont pas les mêmes propriétés; ils se comportent avec les bases comme deux acides différents, doués chacun d'une capacité de saturation qui leur est propre.

Le composé Sb^2O_3,HO mis en présence d'une base, donne des sels qui ont pour formule générale Sb^2O_3,MO . On a conservé à cet acide le nom d'*acide antimonique*. L'acide $Sb^2O_3,2HO$ est capable de saturer 2 équivalents de base; il est donc bibasique. Il a reçu le nom d'*acide méta-antimonique*. Cet acide forme deux espèces de sels: les méta-antimoniates neutres $Sb^2O_3,2MO$ et les méta-antimoniates acides Sb^2O_3,MO,HO .

Ces deux acides offrent donc des caractères analogues à ceux qui ont été indiqués pour l'acide phosphorique (Fremy).

L'antimoniate de potasse se prépare en calcinant au rouge, dans un creuset de terre, un mélange de 1 partie d'antimoine et de 4 parties de nitre en poudre. On traite la matière obtenue par l'eau pour dissoudre l'azotite et l'azotate de potasse qu'elle contient. On fait ensuite bouillir le produit avec de l'eau pendant deux ou trois heures; l'antimoniate de potasse anhydre se transforme graduellement en antimoniate hydraté soluble. La solution, évaporée jusqu'à siccité, donne un résidu gommeux qui a pour composition $Sb^2O_3,KO + 5HO$. L'antimoniate de potasse (*antimoine diaphorétique* des pharmaciens) est utilisé en médecine.

Le méta-antimoniate de potasse s'obtient quand on calcine dans un creuset d'argent de l'antimoniate de potasse avec un grand excès de cette base; la masse obtenue se dissout entièrement dans l'eau; la liqueur, évaporée dans le vide, laisse déposer des cristaux mamelonnés très-déliquescents de méta-antimoniate de potasse, $Sb^2O_3,2KO$. Ce sel, traité par l'eau, ne tarde pas à se décomposer en donnant naissance à du méta-antimoniate acide de potasse $Sb^2O_3,KO,HO + 6HO$.

Le méta-antimoniate acide de potasse est le seul réactif chi-

mique de la soude; récemment préparé, il donne une dissolution qui précipite les sels de soude même étendus (Fremy).

Antimoniure d'hydrogène.

L'antimoine forme avec l'hydrogène une combinaison gazeuse analogue à celles que fournissent le phosphore et l'arsenic.

On l'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur un alliage d'antimoine et de zinc.

Si l'on verse quelques gouttes d'un sel d'antimoine dans un flacon qui dégage de l'hydrogène, on produit un gaz qui brûle avec une flamme jaune en laissant déposer de l'oxyde d'antimoine. Un corps froid introduit dans cette flamme se recouvre d'un dépôt noir d'antimoine métallique: on peut ainsi obtenir des taches noires miroitantes sur une soucoupe de porcelaine.

Ce gaz, en passant à travers un tube incandescent, donne un anneau miroitant d'antimoine métallique.

Les deux caractères précédents appartiennent aussi à l'hydrogène arsénié; mais on distingue facilement les dépôts d'antimoine, parce qu'ils sont moins volatils que les dépôts d'arsenic; de plus, en les traitant par l'eau régale, on obtient une dissolution dans laquelle on constate les caractères des sels d'antimoine.

L'hydrogène antimonié est inodore, insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines; on ne l'a jamais obtenu complètement débarrassé d'hydrogène; mais on admet que sa composition correspond à celle de l'hydrogène arsénié.

Caractères distinctifs des sels d'antimoine.

Les sels d'antimoine se reconnaissent aux caractères suivants:

Potasse. — Précipité blanc d'oxyde d'antimoine hydraté, très-soluble dans un excès d'alcali.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc d'oxyde d'antimoine hydraté, peu soluble dans un excès de précipitant et seulement à chaud; il se produit en même temps un dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — Précipité jaune rougeâtre.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune rougeâtre, soluble dans un excès de sulfhydrate. Ce réactif est le plus généralement employé pour caractériser l'antimoine.

Une lame de zinc ou de fer précipite l'antimoine de ses dissolutions sous la forme d'une poudre noire.

Les sels d'antimoine ont tous une réaction acide. Ils sont en général décomposés par l'eau. Les acides, et particulièrement

l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et diverses matières organiques, s'opposent à cette décomposition. Tous les sels d'antimoine sont vomitifs et vénéneux à faible dose.

Protochlorure d'antimoine. Sb^2Cl^3 .

Équiv. = 228, 44.

Le protochlorure d'antimoine était connu autrefois sous le nom de *beurre d'antimoine* à cause de sa consistance butyreuse : à l'état anhydre, il cristallise en tétraèdres incolores qui sont fusibles à $73^{\circ},2$ et volatils à 230° .

Le protochlorure d'antimoine est déliquescent, soluble sans décomposition dans une petite quantité d'eau, et surtout dans une liqueur acide; mais lorsqu'on étend d'eau cette dissolution, elle se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et un oxychlorure insoluble que l'on appelait autrefois *poudre d'Algaroth*, et qui a pour formule : $\text{Sb}^2\text{Cl}^3, 5\text{Sb}^2\text{O}^3$, ou plus simplement $\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}$. Un excès d'acide chlorhydrique dissout ce corps.

La dissolution de protochlorure d'antimoine n'est plus troublée par l'eau, quand on y ajoute de l'acide tartrique.

Il produit des chlorures doubles en se combinant avec plusieurs chlorures métalliques, et particulièrement avec les chlorures des métaux alcalins et avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

Préparation. — On prépare le protochlorure d'antimoine :

- 1° En distillant 1 partie d'antimoine avec 2 parties de bichlorure de mercure;
- 2° En dissolvant le sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique : $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 3\text{ClH} = \text{Sb}^2\text{Cl}^3 + 3\text{SH}$;
- 3° En attaquant l'antimoine par une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et 4 parties d'acide chlorhydrique, évaporant la dissolution à sec et distillant le résidu;
- 4° En faisant passer du chlore sur l'antimoine ou le sulfure d'antimoine en excès.

Usages. — Le chlorure d'antimoine est employé en médecine comme caustique; il peut servir à cautériser les morsures des chiens enragés.

Les armuriers s'en servent pour *bronzer* les canons de fusil : le fer décompose le chlorure d'antimoine; il se forme à la surface de l'arme une couche brune d'antimoine métallique, qui préserve le fer d'une oxydation ultérieure.

L'oxychlorure d'antimoine est employé comme vomitif.

Perchlorure d'antimoine. Sb^2Cl^5 .

Équiv. = 299,44.

Ce composé correspond à l'acide antimonique; il est incolore ou

légèrement jaunâtre, liquide et très-volatil; il répand à l'air des fumées blanches suffocantes. Si on l'abandonne quelque temps au contact de l'air, il en attire l'humidité et se transforme en une masse cristalline de perchlorure d'antimoine hydraté. Un excès d'eau le décompose en acide chlorhydrique et en acide antimonique : $\text{Sb}^2\text{Cl}^5 + 5\text{HO} = \text{Sb}^2\text{O}^3 + 5\text{ClH}$.

On prépare le perchlorure d'antimoine en chauffant l'antimoine réduit en petits fragments dans un courant de chlore sec et en excès. On se sert d'un appareil semblable à celui qui a été indiqué pour la préparation des chlorures de phosphore.

Pour débarrasser le perchlorure d'antimoine de l'excès de chlore qu'il tient en dissolution, on le distille dans une cornue de verre bien sèche, et l'on rejette les premiers produits de la distillation, qui entraînent le chlore libre.

Sulfure d'antimoine. Sb^2S^3 .

Équiv. = 169,94.

Le sulfure d'antimoine est le minéral d'antimoine le plus abondant. On le trouve en filons dans les terrains anciens, où il est associé à du quartz, à du sulfate de baryte ou à de la pyrite de fer; les minéralogistes lui donnent le nom de *stibine*. Il est d'un gris bleuâtre, métallique, à cassure cristalline; il cristallise en prismes droits à base rhombe. Sa densité est 4,62.

Le sulfure d'antimoine est très-fusible, et peut fondre à la flamme d'une bougie. On profite de cette fusibilité pour le débarrasser de sa gangue; on le coule ensuite en pains, et c'est sous cette forme qu'on le livre au commerce.

Il est volatil au rouge blanc.

Chauffé au contact de l'air, il se grille facilement, et se transforme peu à peu en oxyde, en dégageant de l'acide sulfureux; l'oxyde formé s'unit au sulfure non décomposé et donne une masse vitreuse d'oxysulfure d'antimoine de composition variable que l'on appelle *terre d'antimoine*, *vermillon* ou *safran d'antimoine*.

Le charbon décompose le sulfure d'antimoine sous l'influence d'une chaleur blanche en sulfure de carbone qui se dégage, et en antimoine métallique; il est complètement réduit par l'hydrogène à la chaleur rouge, avec formation d'acide sulfhydrique.

Le fer, le cuivre et plusieurs autres métaux décomposent le sulfure d'antimoine en formant un sulfure et mettant l'antimoine en liberté. On a utilisé quelquefois cette action du fer pour l'extraction de l'antimoine.

Les acides l'attaquent facilement. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sous l'influence d'une faible chaleur, en produi-

sant de l'acide sulfhydrique : c'est ainsi que l'on prépare ordinairement l'acide sulfhydrique pur dans les laboratoires.

Les alcalis et les carbonates alcalins décomposent le sulfure d'antimoine par voie humide ou par voie sèche; il se produit ainsi un sulfure alcalin et du protoxyde d'antimoine qui se combine avec l'alcali employé : $Sb^2S^3 + 4KO = Sb^2O^3, KO + 3KS$. Comme le sulfure d'antimoine peut se combiner avec les sulfures alcalins, dans la réaction précédente une partie du sulfure d'antimoine non décomposé s'unit au sulfure de potassium pour former un sulfosel.

On peut obtenir le sulfure d'antimoine hydraté en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel d'antimoine; il se produit alors un précipité d'un beau jaune orangé. Ce sulfure est très-soluble dans les sulfures alcalins, et forme des sulfosels qui sont incolores; il se déshydrate sous l'influence d'une température peu élevée, et devient d'un gris noir métallique. Il s'altère promptement à l'air.

Le sulfure d'antimoine anhydre peut être obtenu artificiellement, en fondant au rouge un mélange de soufre et d'oxyde d'antimoine, ou de soufre et d'antimoine.

Kermès. — Soufre doré.

On donne le nom de *kermès* à un composé, employé en médecine, qui se présente sous la forme d'une poudre d'un jaune brun, et qui est un mélange de sulfure et d'oxyde d'antimoine, en partie libres, en partie combinés, le premier avec du sulfure de sodium, le second avec de la soude.

Pour préparer le kermès, on fait bouillir pendant deux heures 1 partie de sulfure d'antimoine réduit en poudre très-fine avec 22 parties et demie de carbonate de soude anhydre et 250 parties d'eau; la liqueur filtrée laisse déposer le kermès en se refroidissant. Le sulfure, en réagissant sur le carbonate de soude, donne du sulfure de sodium, de l'oxyde d'antimoine, et dégage de l'acide carbonique. Du sulfure d'antimoine s'unit au sulfure de sodium, et de l'oxyde d'antimoine à de la soude. Ces deux corps restent dissous dans l'eau bouillante; mais par refroidissement la liqueur laisse déposer du sulfure d'antimoine avec un peu de sulfure double d'antimoine et de soude et de l'oxyde d'antimoine avec de l'antimoniate de soude. C'est ce mélange qui constitue le kermès, composé insoluble dans l'ammoniaque, mais soluble dans l'acide chlorhydrique.

L'eau mère, refroidie et décantée, peut dissoudre une nouvelle quantité de sulfure d'antimoine, et produire encore du kermès.

Les eaux mères du kermès contiennent du sulfure d'antimoine, qui est maintenu en dissolution à la faveur du sulfure alcalin; traitées par un acide qui décompose le sulfure alcalin, elles laissent

déposer un précipité que l'on nomme *soufre doré d'antimoine*, et qui est formé généralement par un mélange des deux sulfures d'antimoine Sb^2S^3 et Sb^2S^5 ; ce dernier provenant de la combinaison du sulfure ordinaire avec le soufre résultant de la décomposition du polysulfure de sodium.

Pentasulfure d'antimoine. Sb^2S^5 .

Ce pentasulfure correspond à l'acide antimonique; on le prépare en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de perchlorure d'antimoine. C'est une poudre rouge-orangé, jouant le rôle d'acide vis-à-vis des sulfures alcalins. La chaleur le décompose en trisulfure d'antimoine et en soufre.

Traitement des minerais d'antimoine.

Le traitement des minerais d'antimoine comprend deux opérations distinctes. La première a pour objet de séparer par simple fusion le sulfure d'antimoine de sa gangue, et donne le sulfure d'antimoine connu sous le nom d'*antimoine cru*. La seconde opération a pour but d'extraire du sulfure, l'antimoine métallique appelé *régule d'antimoine*.

On opère généralement la fusion du minerai dans un four à réverbère à sole circulaire ou elliptique, et inclinée de telle sorte que tout le sulfure d'antimoine fondu vient se réunir dans un bassin placé dans la partie la moins chaude du four, ou s'écoule au dehors dans une chaudière disposée pour le recevoir.

L'antimoine cru ainsi obtenu est soumis ensuite au grillage dans des fourneaux à réverbère ordinaires, pour lui faire perdre son soufre le plus complètement possible et le transformer en oxyde.

Le minerai grillé est alors mêlé avec du charbon et du carbonate de soude et chauffé fortement dans des creusets. Il se forme de l'antimoine métallique et du sulfure double d'antimoine et de sodium.

Quand la fusion est terminée, on trouve au fond du creuset de l'antimoine métallique recouvert de scories qui portent le nom de *crocus*, et qui sont employées dans la médecine vétérinaire.

L'antimoine de *première fonte* n'est pas pur; pour le purifier, on le fond une seconde fois avec du carbonate de soude.

100 parties de sulfure d'antimoine donnent environ 45 parties d'antimoine métallique.

On a essayé pendant longtemps de préparer l'antimoine en réduisant le sulfure par le fer, en présence du charbon et des alcalis; mais ce procédé a été généralement abandonné, parce que le fer se combine avec l'antimoine et donne un métal de mauvaise qualité.

Alliages d'Antimoine et de Potassium.

La potasse et la soude sont réduites avec une grande facilité par le charbon, en présence de l'antimoine, et produisent des alliages qui peuvent contenir jusqu'au quart de leur poids de métal alcalin.

Ces alliages ont été examinés surtout par Geoffroy, Vauquelin et Sérullas.

On les obtient par plusieurs méthodes différentes, mais qui consistent en général à chauffer l'antimoine, son oxyde ou son sulfure avec le produit de la calcination d'un sel organique à base alcaline. L'émétique, qui est un tartrate double de potasse et d'antimoine, donne directement, par la calcination dans un creuset de terre, un alliage très-riche en potassium.

On prépare ordinairement l'alliage de potassium et d'antimoine en maintenant au rouge, pendant deux à trois heures, un mélange de 6 parties d'émétique et de 1 partie de nitre ou de parties égales d'antimoine et de crème de tartre grillée. On trouve au fond du creuset une masse métallique, très-dense, d'un gris bleuâtre, cassante, dont la texture est lamelleuse.

Cet alliage présente quelques-unes des propriétés du potassium; exposé à l'air humide, il s'échauffe rapidement, et peut même enflammer les corps organiques avec lesquels on le met en contact. Traité par l'eau, il dégage de l'hydrogène et laisse un résidu d'antimoine; la liqueur retient de la potasse en dissolution.

Si l'on met cet alliage en contact avec le mercure, le potassium s'amalgame et l'antimoine se trouve isolé.

Lorsque les alliages de potassium et d'antimoine, au lieu d'être fondus et compactes, sont divisés dans un volume considérable de charbon, ils agissent instantanément sur l'air et sur l'eau, deviennent d'une excessive combustibilité, et sont même quelquefois pyrophoriques et fulminants.

On obtient un alliage qui peut s'enflammer avec explosion sous l'influence de l'air humide, en calcinant pendant trois heures un mélange intime de 100 parties d'émétique et de 3 parties de noir de fumée, ou de 100 parties d'antimoine métallique, de 75 parties de crème de tartre grillée et de 12 parties de noir de fumée (Sérullas).

Les creusets dans lesquels se fait la calcination sont préalablement enduits d'une légère couche de charbon, pour que la masse n'y adhère pas; cette masse ne doit en être retirée qu'avec les plus grandes précautions, et après le refroidissement du creuset. Si l'on découvrait le creuset encore chaud, il pourrait se produire une forte explosion qui lancerait de tous côtés des parcelles d'alliage incandescent.

Il arrive quelquefois que ces mélanges prennent feu spontanément dans un air humide: le contact d'une petite quantité d'eau

les fait toujours détoner. On pourrait s'en servir pour enflammer la poudre sous l'eau (Sérullas).

Lorsque ces alliages sont faits avec de l'antimoine contenant de l'arsenic, ils donnent dans leur action sur l'eau un gaz dont l'odeur est fortement alliécée; on pourrait reconnaître ainsi des traces d'arsenic dans l'antimoine.

CUIVRE. Cu.

Équiv. = 31,73.

Le cuivre se trouve dans la nature à l'état natif; aussi a-t-il été connu de toute antiquité. Tantôt, comme en Bolivie, on le rencontre cristallisé en octaèdres, au milieu des sables; tantôt, comme aux États-Unis, sur les bords du lac Supérieur, il forme des masses amorphes de grandes dimensions. Plus souvent, comme au Chili et dans les monts Ourals, on le trouve à l'état de protoxyde ou de carbonate; mais les minerais de cuivre les plus répandus et aux quels, par suite, on a le plus souvent recours pour l'extraction de ce métal, sont les sulfures, soit la *chalkosine* (Cu^2S), soit la *chalcopirite* ou *pyrite cuivreuse* ($\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3$).

Le cuivre est un métal rouge; il acquiert une odeur désagréable par le frottement entre les doigts; il est très-malléable et très-ductile. Le cuivre occupe le troisième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le cinquième pour la ductilité; il est plus dur que l'or et que l'argent et donne de la dureté à ces métaux en s'alliant avec eux. Après le fer, c'est le plus tenace de tous les métaux: un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre ne se rompt pas sous un poids de 137 kilogrammes.

La densité du cuivre fondu est 8,8, celle du cuivre laminé peut s'élever à 8,95. Le cuivre entre en fusion vers 1150°.

Le cuivre porté à une température très-élevée se volatilise sensiblement et produit des vapeurs qui donnent à la flamme une belle couleur verte. Ayant chauffé pendant longtemps ce métal à la température d'un four à porcelaine, on reconnut qu'il avait perdu $\frac{1}{2}$ pour 100 de son poids (Berthier).

Le cuivre a peu d'affinité pour l'oxygène; il se conserve indéfiniment sans altération dans l'air et l'oxygène secs. Mais lorsqu'il reste exposé à l'air humide, il se recouvre d'une couche verte que l'on nomme improprement *vert-de-gris*, et qui est un carbonate de cuivre hydraté. La présence d'un acide ou d'un corps gras pouvant s'unir à l'oxyde formé, active beaucoup l'oxydation de ce métal au contact de l'air.

Quand on chauffe le cuivre au contact de l'air à une température peu élevée, il se forme à la surface du métal une couche rougeâtre de protoxyde de cuivre Cu^2O . Si l'on prolonge l'action de l'oxygène,

le protoxyde de cuivre se change en bioxyde CuO , qui est noir.

Le cuivre ne décompose l'eau qu'avec une extrême lenteur, et seulement à une température très-élevée; il ne la décompose pas à froid, même sous l'influence des acides les plus énergiques.

L'acide azotique, même quand il est étendu et froid, attaque facilement le cuivre et produit de l'azotate de bioxyde de cuivre et du deutoxyde d'azote.

L'acide sulfurique étendu n'agit pas sur le cuivre; mais si l'acide est concentré, et qu'on élève la température, il se forme du sulfate de cuivre et de l'acide sulfureux. Lorsqu'on mouille des feuilles de cuivre avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on les expose à l'air, il se produit du sulfate de cuivre. On a proposé d'analyser l'air atmosphérique en absorbant l'oxygène au moyen d'une lame de cuivre humectée d'acide sulfurique étendu (Gay-Lussac).

L'acide chlorhydrique attaque le cuivre assez difficilement, et seulement à la température de l'ébullition; il se produit du protochlorure de cuivre, et de l'hydrogène se dégage.

L'eau régale dissout rapidement le cuivre.

L'ammoniaque dissout le cuivre sous l'influence de l'oxygène de l'air; il se forme du deutoxyde de cuivre qui entre en dissolution dans l'ammoniaque et la colore en bleu. La liqueur ainsi préparée, connue sous le nom de réactif de Schweitzer, jouit de la curieuse propriété de dissoudre la cellulose.

Les sels de cuivre sont vénéneux. On peut employer comme contre-poison de ces sels, soit de l'albumine qui forme avec l'oxyde de cuivre un composé insoluble; ou du fer réduit par l'hydrogène qui, décomposant les sels de cuivre, ramène ce corps à l'état métallique.

Le cuivre se combine avec l'oxygène dans les rapports suivants :

Protoxyde de cuivre.....	Cu^2O ;
Deutoxyde de cuivre.....	CuO ;
Peroxyde de cuivre.....	CuO_2

Beaucoup de chimistes réservent le nom de *protoxyde* au composé que le cuivre forme avec l'oxygène, dans lequel un équivalent de ce métalloïde est uni à un équivalent de métal; dès lors Cu^2O devient un *sous-oxyle* ou *oxydule* de cuivre. Pour ces mêmes chimistes, CuCl est le *protochlorure* et CuS le *protosulfure* de cuivre, tandis que Cu^2Cl est un *sous-chlorure* et Cu^2S un *sous-sulfure*.

Protoxyde de cuivre, Cu^2O .

Équiv. = 71,46.

Le protoxyde de cuivre anhydre est d'un rouge rosé, inaltérable

à l'air; chauffé au contact de l'air, il se change rapidement en bioxyde. Les acides étendus le décomposent en cuivre métallique et en bioxyde; l'acide azotique forme, avec le protoxyde de cuivre, de l'azotate de cuivre, en dégageant des vapeurs rutilantes. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sans le décomposer.

Cet oxyde est soluble dans l'ammoniaque; si cette dissolution est faite à l'abri de l'air, elle est incolore; mais elle bleuit sous l'influence de la plus petite quantité d'oxygène, et le protoxyde de cuivre se change en deutoxyde; si l'on introduit une lame de cuivre dans la dissolution bleue, la liqueur redevient incolore, parce que le cuivre enlève au bioxyde la moitié de son oxygène et le ramène à l'état de protoxyde.

Le protoxyde de cuivre donne avec les fondants un verre d'un beau rouge-rubis qui passe au vert, si l'on continue à chauffer au contact de l'air. Cette dernière teinte est due au bioxyde de cuivre qui prend naissance.

Le protoxyde de cuivre peut se combiner avec l'eau et former un hydrate jaune qui a pour formule : $4\text{Cu}^2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$. A l'état d'hydrate, le protoxyde de cuivre se dissout dans les acides et forme des sels de protoxyde de cuivre.

On peut préparer le protoxyde de cuivre par différentes méthodes :

1^o On produit le protoxyde de cuivre en calcinant au rouge, dans un creuset couvert, un mélange de carbonate de soude sec et de protochlorure de cuivre; il se forme du chlorure de sodium que l'on enlève par des lavages et du protoxyde de cuivre (Liebig et Wöhler).

2^o On prépare encore le protoxyde de cuivre anhydre et cristallisé, en faisant bouillir de l'acétate de cuivre avec du sucre, qui réagit sur le deutoxyde de cuivre et le réduit à l'état de protoxyde. Le tartrate double de cuivre et de potasse laisse aussi déposer du protoxyde de cuivre lorsqu'on le fait bouillir avec du glucose; on obtient d'abord un précipité jaune de protoxyde de cuivre hydraté qui se déshydrate promptement par l'ébullition.

3^o On produit du protoxyde de cuivre en calcinant 5 parties de deutoxyde de cuivre avec 4 parties de limaille de cuivre.

4^o L'hydrate de protoxyde de cuivre se prépare en décomposant le protochlorure de cuivre par la potasse.

Le protoxyde de cuivre se rencontre dans la nature; on lui donne le nom d'*oxydule de cuivre*. Il est d'un rouge cochenille et quelquefois d'un gris métallique, d'un éclat vitreux, le plus souvent opaque, quelquefois translucide et même transparent. Il cristallise sous des formes qui dérivent de l'octaèdre régulier. Sa densité est égale à 5,60. On le trouve à Chessy (Rhône) et dans les monts Altaï.

Deutoxyde de cuivre. CuO .

Équiv. = 39,73.

Propriétés. — Le deutoxyde de cuivre est une poudre noire qui condense facilement l'humidité de l'air.

L'hydrogène le réduit facilement et avec incandescence par une faible élévation de température.

Chauffé avec les matières organiques, il les brûle et les transforme complètement en acide carbonique et en eau; c'est à cause de cette propriété qu'on emploie l'oxyde de cuivre pour faire l'analyse élémentaire des matières organiques.

Le bioxyde de cuivre colore les fondants en vert; on utilise cette propriété dans la fabrication des verres colorés.

Le deutoxyde de cuivre forme avec l'eau un hydrate qui a pour formule : CuO, HO ; on l'obtient en versant un excès de potasse ou de soude caustique dans un sel de cuivre.

Cet hydrate a une couleur bleue; il est très-peu stable: une légère ébullition suffit pour le décomposer et le transformer en oxyde noir anhydre. Il se dissout en grande quantité dans l'ammoniaque en produisant une liqueur d'un beau bleu que l'on nomme *bleu céleste*.

Préparation. — On prépare en général le bioxyde de cuivre destiné aux analyses organiques en calcinant l'azotate de cuivre; il se présente alors sous la forme d'une poudre noire d'une grande ténuité. On le forme aussi en grillant dans une moufle de la tournure ou des lames de cuivre; le métal se recouvre d'une couche noire d'oxyde qui, détachée par le broyage et calcinée de nouveau donne de l'oxyde pur.

Le deutoxyde de cuivre se trouve dans la nature; on lui donne le nom de *cuivre oxydé noir*. Il se présente en masses grenues, noires, tachant les doigts. Ce minéral est peu abondant.

Peroxyde de cuivre. CuO^2 .

Cet oxyde a été obtenu en arrosant d'eau oxygénée l'hydrate de deutoxyde de cuivre.

Le peroxyde de cuivre est d'un brun jauné, il est très-peu stable; la chaleur de l'eau bouillante suffit pour le décomposer; les acides le transforment en sels de deutoxyde de cuivre, et en oxygène ou en eau oxygénée (Thenard).

Hydruure de cuivre. Cu^2H .

Ce composé remarquable a été obtenu en chauffant, à la température de 70° , une dissolution de sulfate de cuivre mêlée à de

l'acide hypophosphoreux; la liqueur prend d'abord une teinte verte et laisse déposer des flocons jaunes qui acquièrent bientôt une couleur brune; on arrête l'opération lorsque des bulles gazeuses commencent à prendre naissance. Le précipité lavé avec de l'eau chargée d'acide carbonique, est recueilli sur un filtre et desséché entre deux feuilles de papier joseph.

L'hydruure de cuivre est une poudre brune. Exposé à l'air, il se décompose; il en est de même au contact du chlore et de l'acide chlorhydrique (M. Wurtz).

Caractères distinctifs des sels de cuivre.

Sels de protoxyde.

Potasse. — Précipité jaune d'hydrate de protoxyde de cuivre, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité soluble dans un excès d'ammoniaque. Si la réaction se fait à l'abri de l'air, la liqueur est incolore; elle devient bleue par le contact de l'air.

Carbonate de potasse ou de soude. — Précipité jaune de carbonate de protoxyde de cuivre.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc qui devient rapidement rouge-brun au contact de l'air.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Les sels de protoxyde de cuivre sont peu stables et se changent rapidement en sels de deutoxyde, en absorbant de l'oxygène ou en abandonnant du cuivre métallique. Ces sels sont ordinairement incolores ou légèrement jaunâtres. Le fer et le zinc les décomposent et en éliminent du cuivre métallique.

Sels de bioxyde.

Potasse et soude. — Précipité bleu clair d'hydrate de bioxyde de cuivre, insoluble dans un excès d'alcali. Le précipité bleu se déshydrate par l'ébullition et devient noir.

Ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque et donnant immédiatement une liqueur d'un très-beau bleu (bleu céleste). Cette dissolution ammoniacale est précipitée, au bout d'un certain temps, par un excès de potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité bleu verdâtre de carbonate de cuivre, devenant noir par l'ébullition.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité rouge-brun-marron.

Acide antimonique. Sb^2O_5 .

Équiv. = 169,94.

L'acide antimonique anhydre se prépare en dissolvant l'antimoine dans l'eau régale, évaporant à sec la solution et calcinant le résidu au rouge sombre. On obtient ainsi une poudre d'un jaune pâle.

L'acide antimonique hydraté peut être préparé en décomposant par l'eau le perchlorure d'antimoine; il se forme un précipité blanc, floconneux, qui contient 2 équivalents d'eau. On peut encore obtenir cet acide hydraté en traitant l'antimoine par de l'acide azotique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique, mais la poudre blanche qui se produit dans ce cas ne contient qu'un seul équivalent d'eau.

Ces deux hydrates d'acide antimonique n'ont pas les mêmes propriétés; ils se comportent avec les bases comme deux acides différents, doués chacun d'une capacité de saturation qui leur est propre.

Le composé Sb^2O_5,HO mis en présence d'une base, donne des sels qui ont pour formule générale Sb^2O_5,MO . On a conservé à cet acide le nom d'*acide antimonique*. L'acide $Sb^2O_5,2HO$ est capable de saturer 2 équivalents de base; il est donc bibasique. Il a reçu le nom d'*acide méta-antimonique*. Cet acide forme deux espèces de sels: les méta-antimoniates neutres $Sb^2O_5,2MO$ et les méta-antimoniates acides Sb^2O_5,MO,HO .

Ces deux acides offrent donc des caractères analogues à ceux qui ont été indiqués pour l'acide phosphorique (Fremy).

L'antimoniate de potasse se prépare en calcinant au rouge, dans un creuset de terre, un mélange de 1 partie d'antimoine et de 4 parties de nitre en poudre. On traite la matière obtenue par l'eau pour dissoudre l'azotite et l'azotate de potasse qu'elle contient. On fait ensuite bouillir le produit avec de l'eau pendant deux ou trois heures; l'antimoniate de potasse anhydre se transforme graduellement en antimoniate hydraté soluble. La solution, évaporée jusqu'à siccité, donne un résidu gommeux qui a pour composition $Sb^2O_5,KO + 5HO$. L'antimoniate de potasse (*antimoine diaphorétique* des pharmaciens) est utilisé en médecine.

Le méta-antimoniate de potasse s'obtient quand on calcine dans un creuset d'argent de l'antimoniate de potasse avec un grand excès de cette base; la masse obtenue se dissout entièrement dans l'eau; la liqueur, évaporée dans le vide, laisse déposer des cristaux mamelonnés très-déliquescents de méta-antimoniate de potasse, $Sb^2O_5,2KO$. Ce sel, traité par l'eau, ne tarde pas à se décomposer en donnant naissance à du méta-antimoniate acide de potasse $Sb^2O_5,KO,HO + 6HO$.

Le méta-antimoniate acide de potasse est le seul réactif chi-

mique de la soude; récemment préparé, il donne une dissolution qui précipite les sels de soude même étendus (Fremy).

Antimoniure d'hydrogène.

L'antimoine forme avec l'hydrogène une combinaison gazeuse analogue à celles que fournissent le phosphore et l'arsenic.

On l'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur un alliage d'antimoine et de zinc.

Si l'on verse quelques gouttes d'un sel d'antimoine dans un flacon qui dégage de l'hydrogène, on produit un gaz qui brûle avec une flamme jaune en laissant déposer de l'oxyde d'antimoine. Un corps froid introduit dans cette flamme se recouvre d'un dépôt noir d'antimoine métallique: on peut ainsi obtenir des taches noires miroitantes sur une soucoupe de porcelaine.

Ce gaz, en passant à travers un tube incandescent, donne un anneau miroitant d'antimoine métallique.

Les deux caractères précédents appartiennent aussi à l'hydrogène arsénié; mais on distingue facilement les dépôts d'antimoine, parce qu'ils sont moins volatils que les dépôts d'arsenic; de plus, en les traitant par l'eau régale, on obtient une dissolution dans laquelle on constate les caractères des sels d'antimoine.

L'hydrogène antimonié est inodore, insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines; on ne l'a jamais obtenu complètement débarrassé d'hydrogène; mais on admet que sa composition correspond à celle de l'hydrogène arsénié.

Caractères distinctifs des sels d'antimoine.

Les sels d'antimoine se reconnaissent aux caractères suivants:

Potasse. — Précipité blanc d'oxyde d'antimoine hydraté, très-soluble dans un excès d'alcali.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc d'oxyde d'antimoine hydraté, peu soluble dans un excès de précipitant et seulement à chaud; il se produit en même temps un dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — Précipité jaune rougeâtre.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune rougeâtre, soluble dans un excès de sulfhydrate. Ce réactif est le plus généralement employé pour caractériser l'antimoine.

Une lame de zinc ou de fer précipite l'antimoine de ses dissolutions sous la forme d'une poudre noire.

Les sels d'antimoine ont tous une réaction acide. Ils sont en général décomposés par l'eau. Les acides, et particulièrement

l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et diverses matières organiques, s'opposent à cette décomposition. Tous les sels d'antimoine sont vomitifs et vénéneux à faible dose.

Protochlorure d'antimoine. Sb^2Cl^3 .

Équiv. = 228, 44.

Le protochlorure d'antimoine était connu autrefois sous le nom de *beurre d'antimoine* à cause de sa consistance butyreuse : à l'état anhydre, il cristallise en tétraèdres incolores qui sont fusibles à $73^{\circ},2$ et volatils à 230° .

Le protochlorure d'antimoine est déliquescent, soluble sans décomposition dans une petite quantité d'eau, et surtout dans une liqueur acide; mais lorsqu'on étend d'eau cette dissolution, elle se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et un oxychlorure insoluble que l'on appelait autrefois *poudre d'Algaroth*, et qui a pour formule : $\text{Sb}^2\text{Cl}^3, 5\text{Sb}^2\text{O}^3$, ou plus simplement $\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}$. Un excès d'acide chlorhydrique dissout ce corps.

La dissolution de protochlorure d'antimoine n'est plus troublée par l'eau, quand on y ajoute de l'acide tartrique.

Il produit des chlorures doubles en se combinant avec plusieurs chlorures métalliques, et particulièrement avec les chlorures des métaux alcalins et avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

Préparation. — On prépare le protochlorure d'antimoine :

1° En distillant 1 partie d'antimoine avec 2 parties de bichlorure de mercure;

2° En dissolvant le sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique : $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 3\text{ClH} = \text{Sb}^2\text{Cl}^3 + 3\text{SH}$;

3° En attaquant l'antimoine par une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et 4 parties d'acide chlorhydrique, évaporant la dissolution à sec et distillant le résidu;

4° En faisant passer du chlore sur l'antimoine ou le sulfure d'antimoine en excès.

Usages. — Le chlorure d'antimoine est employé en médecine comme caustique; il peut servir à cautériser les morsures des chiens enragés.

Les armuriers s'en servent pour *bronzer* les canons de fusil : le fer décompose le chlorure d'antimoine; il se forme à la surface de l'arme une couche brune d'antimoine métallique, qui préserve le fer d'une oxydation ultérieure.

L'oxychlorure d'antimoine est employé comme vomitif.

Perchlorure d'antimoine. Sb^2Cl^5 .

Équiv. = 299,44.

Ce composé correspond à l'acide antimonique; il est incolore ou

légèrement jaunâtre, liquide et très-volatil; il répand à l'air des fumées blanches suffocantes. Si on l'abandonne quelque temps au contact de l'air, il en attire l'humidité et se transforme en une masse cristalline de perchlorure d'antimoine hydraté. Un excès d'eau le décompose en acide chlorhydrique et en acide antimonique : $\text{Sb}^2\text{Cl}^5 + 5\text{HO} = \text{Sb}^2\text{O}^3 + 5\text{ClH}$.

On prépare le perchlorure d'antimoine en chauffant l'antimoine réduit en petits fragments dans un courant de chlore sec et en excès. On se sert d'un appareil semblable à celui qui a été indiqué pour la préparation des chlorures de phosphore.

Pour débarrasser le perchlorure d'antimoine de l'excès de chlore qu'il tient en dissolution, on le distille dans une cornue de verre bien sèche, et l'on rejette les premiers produits de la distillation, qui entraînent le chlore libre.

Sulfure d'antimoine. Sb^2S^3 .

Équiv. = 169,94.

Le sulfure d'antimoine est le minéral d'antimoine le plus abondant. On le trouve en filons dans les terrains anciens, où il est associé à du quartz, à du sulfate de baryte ou à de la pyrite de fer; les minéralogistes lui donnent le nom de *stibine*. Il est d'un gris bleuâtre, métallique, à cassure cristalline; il cristallise en prismes droits à base rhombe. Sa densité est 4,62.

Le sulfure d'antimoine est très-fusible, et peut fondre à la flamme d'une bougie. On profite de cette fusibilité pour le débarrasser de sa gangue; on le coule ensuite en pains, et c'est sous cette forme qu'on le livre au commerce.

Il est volatil au rouge blanc.

Chauffé au contact de l'air, il se grille facilement, et se transforme peu à peu en oxyde, en dégageant de l'acide sulfureux; l'oxyde formé s'unit au sulfure non décomposé et donne une masse vitreuse d'oxysulfure d'antimoine de composition variable que l'on appelle *terre d'antimoine*, *vermillon* ou *safran d'antimoine*.

Le charbon décompose le sulfure d'antimoine sous l'influence d'une chaleur blanche en sulfure de carbone qui se dégage, et en antimoine métallique; il est complètement réduit par l'hydrogène à la chaleur rouge, avec formation d'acide sulfhydrique.

Le fer, le cuivre et plusieurs autres métaux décomposent le sulfure d'antimoine en formant un sulfure et mettant l'antimoine en liberté. On a utilisé quelquefois cette action du fer pour l'extraction de l'antimoine.

Les acides l'attaquent facilement. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sous l'influence d'une faible chaleur, en produi-

sant de l'acide sulfhydrique : c'est ainsi que l'on prépare ordinairement l'acide sulfhydrique pur dans les laboratoires.

Les alcalis et les carbonates alcalins décomposent le sulfure d'antimoine par voie humide ou par voie sèche; il se produit ainsi un sulfure alcalin et du protoxyde d'antimoine qui se combine avec l'alcali employé : $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 4\text{KO} = \text{Sb}^2\text{O}^3, \text{KO} + 3\text{KS}$. Comme le sulfure d'antimoine peut se combiner avec les sulfures alcalins, dans la réaction précédente une partie du sulfure d'antimoine non décomposé s'unit au sulfure de potassium pour former un sulfosel.

On peut obtenir le sulfure d'antimoine hydraté en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel d'antimoine; il se produit alors un précipité d'un beau jaune orangé. Ce sulfure est très-soluble dans les sulfures alcalins, et forme des sulfosels qui sont incolores; il se déshydrate sous l'influence d'une température peu élevée, et devient d'un gris noir métallique. Il s'altère promptement à l'air.

Le sulfure d'antimoine anhydre peut être obtenu artificiellement, en fondant au rouge un mélange de soufre et d'oxyde d'antimoine, ou de soufre et d'antimoine.

Kermès. — Soufre doré.

On donne le nom de *kermès* à un composé, employé en médecine, qui se présente sous la forme d'une poudre d'un jaune brun, et qui est un mélange de sulfure et d'oxyde d'antimoine, en partie libres, en partie combinés, le premier avec du sulfure de sodium, le second avec de la soude.

Pour préparer le kermès, on fait bouillir pendant deux heures 1 partie de sulfure d'antimoine réduit en poudre très-fine avec 22 parties et demie de carbonate de soude anhydre et 250 parties d'eau; la liqueur filtrée laisse déposer le kermès en se refroidissant. Le sulfure, en réagissant sur le carbonate de soude, donne du sulfure de sodium, de l'oxyde d'antimoine, et dégage de l'acide carbonique. Du sulfure d'antimoine s'unit au sulfure de sodium, et de l'oxyde d'antimoine à de la soude. Ces deux corps restent dissous dans l'eau bouillante; mais par refroidissement la liqueur laisse déposer du sulfure d'antimoine avec un peu de sulfure double d'antimoine et de soude et de l'oxyde d'antimoine avec de l'antimoniate de soude. C'est ce mélange qui constitue le kermès, composé insoluble dans l'ammoniaque, mais soluble dans l'acide chlorhydrique.

L'eau mère, refroidie et décantée, peut dissoudre une nouvelle quantité de sulfure d'antimoine, et produire encore du kermès.

Les eaux mères du kermès contiennent du sulfure d'antimoine, qui est maintenu en dissolution à la faveur du sulfure alcalin; traitées par un acide qui décompose le sulfure alcalin, elles laissent

déposer un précipité que l'on nomme *soufre doré d'antimoine*, et qui est formé généralement par un mélange des deux sulfures d'antimoine Sb^2S^3 et Sb^2S^5 ; ce dernier provenant de la combinaison du sulfure ordinaire avec le soufre résultant de la décomposition du polysulfure de sodium.

Pentasulfure d'antimoine. Sb^2S^5 .

Ce pentasulfure correspond à l'acide antimonique; on le prépare en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de perchlorure d'antimoine. C'est une poudre rouge-orangé, jouant le rôle d'acide vis-à-vis des sulfures alcalins. La chaleur le décompose en trisulfure d'antimoine et en soufre.

Traitement des minerais d'antimoine.

Le traitement des minerais d'antimoine comprend deux opérations distinctes. La première a pour objet de séparer par simple fusion le sulfure d'antimoine de sa gangue, et donne le sulfure d'antimoine connu sous le nom d'*antimoine cru*. La seconde opération a pour but d'extraire du sulfure, l'antimoine métallique appelé *régule d'antimoine*.

On opère généralement la fusion du minerai dans un four à réverbère à sole circulaire ou elliptique, et inclinée de telle sorte que tout le sulfure d'antimoine fondu vient se réunir dans un bassin placé dans la partie la moins chaude du four, ou s'écoule au dehors dans une chaudière disposée pour le recevoir.

L'antimoine cru ainsi obtenu est soumis ensuite au grillage dans des fourneaux à réverbère ordinaires, pour lui faire perdre son soufre le plus complètement possible et le transformer en oxyde.

Le minerai grillé est alors mêlé avec du charbon et du carbonate de soude et chauffé fortement dans des creusets. Il se forme de l'antimoine métallique et du sulfure double d'antimoine et de sodium.

Quand la fusion est terminée, on trouve au fond du creuset de l'antimoine métallique recouvert de scories qui portent le nom de *crocus*, et qui sont employées dans la médecine vétérinaire.

L'antimoine de *première fonte* n'est pas pur; pour le purifier, on le fond une seconde fois avec du carbonate de soude.

100 parties de sulfure d'antimoine donnent environ 45 parties d'antimoine métallique.

On a essayé pendant longtemps de préparer l'antimoine en réduisant le sulfure par le fer, en présence du charbon et des alcalis; mais ce procédé a été généralement abandonné, parce que le fer se combine avec l'antimoine et donne un métal de mauvaise qualité.

Alliages d'Antimoine et de Potassium.

La potasse et la soude sont réduites avec une grande facilité par le charbon, en présence de l'antimoine, et produisent des alliages qui peuvent contenir jusqu'au quart de leur poids de métal alcalin.

Ces alliages ont été examinés surtout par Geoffroy, Vauquelin et Sérullas.

On les obtient par plusieurs méthodes différentes, mais qui consistent en général à chauffer l'antimoine, son oxyde ou son sulfure avec le produit de la calcination d'un sel organique à base alcaline. L'émétique, qui est un tartrate double de potasse et d'antimoine, donne directement, par la calcination dans un creuset de terre, un alliage très-riche en potassium.

On prépare ordinairement l'alliage de potassium et d'antimoine en maintenant au rouge, pendant deux à trois heures, un mélange de 6 parties d'émétique et de 1 partie de nitre ou de parties égales d'antimoine et de crème de tartre grillée. On trouve au fond du creuset une masse métallique, très-dense, d'un gris bleuâtre, cassante, dont la texture est lamelleuse.

Cet alliage présente quelques-unes des propriétés du potassium; exposé à l'air humide, il s'échauffe rapidement, et peut même enflammer les corps organiques avec lesquels on le met en contact. Traité par l'eau, il dégage de l'hydrogène et laisse un résidu d'antimoine; la liqueur retient de la potasse en dissolution.

Si l'on met cet alliage en contact avec le mercure, le potassium s'amalgame et l'antimoine se trouve isolé.

Lorsque les alliages de potassium et d'antimoine, au lieu d'être fondus et compactes, sont divisés dans un volume considérable de charbon, ils agissent instantanément sur l'air et sur l'eau, deviennent d'une excessive combustibilité, et sont même quelquefois pyrophoriques et fulminants.

On obtient un alliage qui peut s'enflammer avec explosion sous l'influence de l'air humide, en calcinant pendant trois heures un mélange intime de 100 parties d'émétique et de 3 parties de noir de fumée, ou de 100 parties d'antimoine métallique, de 75 parties de crème de tartre grillée et de 12 parties de noir de fumée (Sérullas).

Les creusets dans lesquels se fait la calcination sont préalablement enduits d'une légère couche de charbon, pour que la masse n'y adhère pas; cette masse ne doit en être retirée qu'avec les plus grandes précautions, et après le refroidissement du creuset. Si l'on découvrait le creuset encore chaud, il pourrait se produire une forte explosion qui lancerait de tous côtés des parcelles d'alliage incandescent.

Il arrive quelquefois que ces mélanges prennent feu spontanément dans un air humide: le contact d'une petite quantité d'eau

les fait toujours détoner. On pourrait s'en servir pour enflammer la poudre sous l'eau (Sérullas).

Lorsque ces alliages sont faits avec de l'antimoine contenant de l'arsenic, ils donnent dans leur action sur l'eau un gaz dont l'odeur est fortement alliécée; on pourrait reconnaître ainsi des traces d'arsenic dans l'antimoine.

CUIVRE. Cu.

Équiv. = 31,73.

Le cuivre se trouve dans la nature à l'état natif; aussi a-t-il été connu de toute antiquité. Tantôt, comme en Bolivie, on le rencontre cristallisé en octaèdres, au milieu des sables; tantôt, comme aux États-Unis, sur les bords du lac Supérieur, il forme des masses amorphes de grandes dimensions. Plus souvent, comme au Chili et dans les monts Ourals, on le trouve à l'état de protoxyde ou de carbonate; mais les minerais de cuivre les plus répandus et aux quels, par suite, on a le plus souvent recours pour l'extraction de ce métal, sont les sulfures, soit la *chalkosine* (Cu^2S), soit la *chalcopirite* ou *pyrite cuivreuse* ($\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3$).

Le cuivre est un métal rouge; il acquiert une odeur désagréable par le frottement entre les doigts; il est très-malléable et très-ductile. Le cuivre occupe le troisième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le cinquième pour la ductilité; il est plus dur que l'or et que l'argent et donne de la dureté à ces métaux en s'alliant avec eux. Après le fer, c'est le plus tenace de tous les métaux: un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre ne se rompt pas sous un poids de 137 kilogrammes.

La densité du cuivre fondu est 8,8, celle du cuivre laminé peut s'élever à 8,95. Le cuivre entre en fusion vers 1150°.

Le cuivre porté à une température très-élevée se volatilise sensiblement et produit des vapeurs qui donnent à la flamme une belle couleur verte. Ayant chauffé pendant longtemps ce métal à la température d'un four à porcelaine, on reconnut qu'il avait perdu 1/2 pour 100 de son poids (Berthier).

Le cuivre a peu d'affinité pour l'oxygène; il se conserve indéfiniment sans altération dans l'air et l'oxygène secs. Mais lorsqu'il reste exposé à l'air humide, il se recouvre d'une couche verte que l'on nomme improprement *vert-de-gris*, et qui est un carbonate de cuivre hydraté. La présence d'un acide ou d'un corps gras pouvant s'unir à l'oxyde formé, active beaucoup l'oxydation de ce métal au contact de l'air.

Quand on chauffe le cuivre au contact de l'air à une température peu élevée, il se forme à la surface du métal une couche rougeâtre de protoxyde de cuivre Cu^2O . Si l'on prolonge l'action de l'oxygène,

le protoxyde de cuivre se change en bioxyde CuO , qui est noir.

Le cuivre ne décompose l'eau qu'avec une extrême lenteur, et seulement à une température très-élevée; il ne la décompose pas à froid, même sous l'influence des acides les plus énergiques.

L'acide azotique, même quand il est étendu et froid, attaque facilement le cuivre et produit de l'azotate de bioxyde de cuivre et du deutoxyde d'azote.

L'acide sulfurique étendu n'agit pas sur le cuivre; mais si l'acide est concentré, et qu'on élève la température, il se forme du sulfate de cuivre et de l'acide sulfureux. Lorsqu'on mouille des feuilles de cuivre avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on les expose à l'air, il se produit du sulfate de cuivre. On a proposé d'analyser l'air atmosphérique en absorbant l'oxygène au moyen d'une lame de cuivre humectée d'acide sulfurique étendu (Gay-Lussac).

L'acide chlorhydrique attaque le cuivre assez difficilement, et seulement à la température de l'ébullition; il se produit du protochlorure de cuivre, et de l'hydrogène se dégage.

L'eau régale dissout rapidement le cuivre.

L'ammoniaque dissout le cuivre sous l'influence de l'oxygène de l'air; il se forme du deutoxyde de cuivre qui entre en dissolution dans l'ammoniaque et la colore en bleu. La liqueur ainsi préparée, connue sous le nom de réactif de Schweitzer, jouit de la curieuse propriété de dissoudre la cellulose.

Les sels de cuivre sont vénéneux. On peut employer comme contre-poison de ces sels, soit de l'albumine qui forme avec l'oxyde de cuivre un composé insoluble; ou du fer réduit par l'hydrogène qui, décomposant les sels de cuivre, ramène ce corps à l'état métallique.

Le cuivre se combine avec l'oxygène dans les rapports suivants :

Protoxyde de cuivre.....	Cu^2O ;
Deutoxyde de cuivre.....	CuO ;
Peroxyde de cuivre.....	CuO_2

Beaucoup de chimistes réservent le nom de *protoxyde* au composé que le cuivre forme avec l'oxygène, dans lequel un équivalent de ce métalloïde est uni à un équivalent de métal; dès lors Cu^2O devient un *sous-oxyle* ou *oxydule* de cuivre. Pour ces mêmes chimistes, CuCl est le *protochlorure* et CuS le *protosulfure* de cuivre, tandis que Cu^2Cl est un *sous-chlorure* et Cu^2S un *sous-sulfure*.

Protoxyde de cuivre, Cu^2O .

Équiv. = 71,46.

Le protoxyde de cuivre anhydre est d'un rouge rosé, inaltérable

à l'air; chauffé au contact de l'air, il se change rapidement en bioxyde. Les acides étendus le décomposent en cuivre métallique et en bioxyde; l'acide azotique forme, avec le protoxyde de cuivre, de l'azotate de cuivre, en dégageant des vapeurs rutilantes. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sans le décomposer.

Cet oxyde est soluble dans l'ammoniaque; si cette dissolution est faite à l'abri de l'air, elle est incolore; mais elle bleuit sous l'influence de la plus petite quantité d'oxygène, et le protoxyde de cuivre se change en deutoxyde; si l'on introduit une lame de cuivre dans la dissolution bleue, la liqueur redevient incolore, parce que le cuivre enlève au bioxyde la moitié de son oxygène et le ramène à l'état de protoxyde.

Le protoxyde de cuivre donne avec les fondants un verre d'un beau rouge-rubis qui passe au vert, si l'on continue à chauffer au contact de l'air. Cette dernière teinte est due au bioxyde de cuivre qui prend naissance.

Le protoxyde de cuivre peut se combiner avec l'eau et former un hydrate jaune qui a pour formule : $4\text{Cu}^2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$. A l'état d'hydrate, le protoxyde de cuivre se dissout dans les acides et forme des sels de protoxyde de cuivre.

On peut préparer le protoxyde de cuivre par différentes méthodes :

1^o On produit le protoxyde de cuivre en calcinant au rouge, dans un creuset couvert, un mélange de carbonate de soude sec et de protochlorure de cuivre; il se forme du chlorure de sodium que l'on enlève par des lavages et du protoxyde de cuivre (Liebig et Wöhler).

2^o On prépare encore le protoxyde de cuivre anhydre et cristallisé, en faisant bouillir de l'acétate de cuivre avec du sucre, qui réagit sur le deutoxyde de cuivre et le réduit à l'état de protoxyde. Le tartrate double de cuivre et de potasse laisse aussi déposer du protoxyde de cuivre lorsqu'on le fait bouillir avec du glucose; on obtient d'abord un précipité jaune de protoxyde de cuivre hydraté qui se déshydrate promptement par l'ébullition.

3^o On produit du protoxyde de cuivre en calcinant 5 parties de deutoxyde de cuivre avec 4 parties de limaille de cuivre.

4^o L'hydrate de protoxyde de cuivre se prépare en décomposant le protochlorure de cuivre par la potasse.

Le protoxyde de cuivre se rencontre dans la nature; on lui donne le nom d'*oxydule de cuivre*. Il est d'un rouge cochenille et quelquefois d'un gris métallique, d'un éclat vitreux, le plus souvent opaque, quelquefois translucide et même transparent. Il cristallise sous des formes qui dérivent de l'octaèdre régulier. Sa densité est égale à 5,60. On le trouve à Chessy (Rhône) et dans les monts Altaï.

Deutoxyde de cuivre. CuO .

Équiv. = 39,73.

Propriétés. — Le deutoxyde de cuivre est une poudre noire qui condense facilement l'humidité de l'air.

L'hydrogène le réduit facilement et avec incandescence par une faible élévation de température.

Chauffé avec les matières organiques, il les brûle et les transforme complètement en acide carbonique et en eau; c'est à cause de cette propriété qu'on emploie l'oxyde de cuivre pour faire l'analyse élémentaire des matières organiques.

Le bioxyde de cuivre colore les fondants en vert; on utilise cette propriété dans la fabrication des verres colorés.

Le deutoxyde de cuivre forme avec l'eau un hydrate qui a pour formule : CuO, HO ; on l'obtient en versant un excès de potasse ou de soude caustique dans un sel de cuivre.

Cet hydrate a une couleur bleue; il est très-peu stable: une légère ébullition suffit pour le décomposer et le transformer en oxyde noir anhydre. Il se dissout en grande quantité dans l'ammoniaque en produisant une liqueur d'un beau bleu que l'on nomme *bleu céleste*.

Préparation. — On prépare en général le bioxyde de cuivre destiné aux analyses organiques en calcinant l'azotate de cuivre; il se présente alors sous la forme d'une poudre noire d'une grande ténuité. On le forme aussi en grillant dans une moufle de la tournure ou des lames de cuivre; le métal se recouvre d'une couche noire d'oxyde qui, détachée par le broyage et calcinée de nouveau donne de l'oxyde pur.

Le deutoxyde de cuivre se trouve dans la nature; on lui donne le nom de *cuivre oxydé noir*. Il se présente en masses grenues, noires, tachant les doigts. Ce minéral est peu abondant.

Peroxyde de cuivre. CuO^2 .

Cet oxyde a été obtenu en arrosant d'eau oxygénée l'hydrate de deutoxyde de cuivre.

Le peroxyde de cuivre est d'un brun jauné, il est très-peu stable; la chaleur de l'eau bouillante suffit pour le décomposer; les acides le transforment en sels de deutoxyde de cuivre, et en oxygène ou en eau oxygénée (Thenard).

Hydruve de cuivre. Cu^2H .

Ce composé remarquable a été obtenu en chauffant, à la température de 70° , une dissolution de sulfate de cuivre mêlée à de

l'acide hypophosphoreux; la liqueur prend d'abord une teinte verte et laisse déposer des flocons jaunes qui acquièrent bientôt une couleur brune; on arrête l'opération lorsque des bulles gazeuses commencent à prendre naissance. Le précipité lavé avec de l'eau chargée d'acide carbonique, est recueilli sur un filtre et desséché entre deux feuilles de papier joseph.

L'hydruve de cuivre est une poudre brune. Exposé à l'air, il se décompose; il en est de même au contact du chlore et de l'acide chlorhydrique (M. Wurtz).

Caractères distinctifs des sels de cuivre.

Sels de protoxyde.

Potasse. — Précipité jaune d'hydrate de protoxyde de cuivre, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité soluble dans un excès d'ammoniaque. Si la réaction se fait à l'abri de l'air, la liqueur est incolore; elle devient bleue par le contact de l'air.

Carbonate de potasse ou de soude. — Précipité jaune de carbonate de protoxyde de cuivre.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc qui devient rapidement rouge-brun au contact de l'air.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Les sels de protoxyde de cuivre sont peu stables et se changent rapidement en sels de deutoxyde, en absorbant de l'oxygène ou en abandonnant du cuivre métallique. Ces sels sont ordinairement incolores ou légèrement jaunâtres. Le fer et le zinc les décomposent et en éliminent du cuivre métallique.

Sels de bioxyde.

Potasse et soude. — Précipité bleu clair d'hydrate de bioxyde de cuivre, insoluble dans un excès d'alcali. Le précipité bleu se déshydrate par l'ébullition et devient noir.

Ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque et donnant immédiatement une liqueur d'un très-beau bleu (bleu céleste). Cette dissolution ammoniacale est précipitée, au bout d'un certain temps, par un excès de potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité bleu verdâtre de carbonate de cuivre, devenant noir par l'ébullition.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité rouge-brun-marron.

Deutoxyde de cuivre. CuO .

Équiv. = 39,73.

Propriétés. — Le deutoxyde de cuivre est une poudre noire qui condense facilement l'humidité de l'air.

L'hydrogène le réduit facilement et avec incandescence par une faible élévation de température.

Chauffé avec les matières organiques, il les brûle et les transforme complètement en acide carbonique et en eau; c'est à cause de cette propriété qu'on emploie l'oxyde de cuivre pour faire l'analyse élémentaire des matières organiques.

Le bioxyde de cuivre colore les fondants en vert; on utilise cette propriété dans la fabrication des verres colorés.

Le deutoxyde de cuivre forme avec l'eau un hydrate qui a pour formule : CuO, HO ; on l'obtient en versant un excès de potasse ou de soude caustique dans un sel de cuivre.

Cet hydrate a une couleur bleue; il est très-peu stable: une légère ébullition suffit pour le décomposer et le transformer en oxyde noir anhydre. Il se dissout en grande quantité dans l'ammoniaque en produisant une liqueur d'un beau bleu que l'on nomme *bleu céleste*.

Préparation. — On prépare en général le bioxyde de cuivre destiné aux analyses organiques en calcinant l'azotate de cuivre; il se présente alors sous la forme d'une poudre noire d'une grande ténuité. On le forme aussi en grillant dans une moufle de la tournure ou des lames de cuivre; le métal se recouvre d'une couche noire d'oxyde qui, détachée par le broyage et calcinée de nouveau donne de l'oxyde pur.

Le deutoxyde de cuivre se trouve dans la nature; on lui donne le nom de *cuivre oxydé noir*. Il se présente en masses grenues, noires, tachant les doigts. Ce minéral est peu abondant.

Peroxyde de cuivre. CuO^2 .

Cet oxyde a été obtenu en arrosant d'eau oxygénée l'hydrate de deutoxyde de cuivre.

Le peroxyde de cuivre est d'un brun jauné, il est très-peu stable; la chaleur de l'eau bouillante suffit pour le décomposer; les acides le transforment en sels de deutoxyde de cuivre, et en oxygène ou en eau oxygénée (Thenard).

Hydruve de cuivre. Cu^2H .

Ce composé remarquable a été obtenu en chauffant, à la température de 70° , une dissolution de sulfate de cuivre mêlée à de

l'acide hypophosphoreux; la liqueur prend d'abord une teinte verte et laisse déposer des flocons jaunes qui acquièrent bientôt une couleur brune; on arrête l'opération lorsque des bulles gazeuses commencent à prendre naissance. Le précipité lavé avec de l'eau chargée d'acide carbonique, est recueilli sur un filtre et desséché entre deux feuilles de papier joseph.

L'hydruve de cuivre est une poudre brune. Exposé à l'air, il se décompose; il en est de même au contact du chlore et de l'acide chlorhydrique (M. Wurtz).

Caractères distinctifs des sels de cuivre.

Sels de protoxyde.

Potasse. — Précipité jaune d'hydrate de protoxyde de cuivre, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité soluble dans un excès d'ammoniaque. Si la réaction se fait à l'abri de l'air, la liqueur est incolore; elle devient bleue par le contact de l'air.

Carbonate de potasse ou de soude. — Précipité jaune de carbonate de protoxyde de cuivre.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc qui devient rapidement rouge-brun au contact de l'air.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Les sels de protoxyde de cuivre sont peu stables et se changent rapidement en sels de deutoxyde, en absorbant de l'oxygène ou en abandonnant du cuivre métallique. Ces sels sont ordinairement incolores ou légèrement jaunâtres. Le fer et le zinc les décomposent et en éliminent du cuivre métallique.

Sels de bioxyde.

Potasse et soude. — Précipité bleu clair d'hydrate de bioxyde de cuivre, insoluble dans un excès d'alcali. Le précipité bleu se déshydrate par l'ébullition et devient noir.

Ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque et donnant immédiatement une liqueur d'un très-beau bleu (bleu céleste). Cette dissolution ammoniacale est précipitée, au bout d'un certain temps, par un excès de potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité bleu verdâtre de carbonate de cuivre, devenant noir par l'ébullition.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité rouge-brun-marron.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune-vert.
Acide sulfhydrique. — Précipité noir.
Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Iodure de potassium. — Précipité blanc.

Chromate de potasse. — Précipité rouge-brun, soluble dans l'ammoniaque.

Zinc. — Précipité de cuivre sous la forme d'un enduit noir qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir.

Fer. — Précipité de cuivre avec la couleur rouge qui lui est propre.

Les sels de deutoxyde de cuivre sont bleus ou verts : ils sont toujours verts lorsqu'ils contiennent un excès d'acide ; les sels insolubles neutres sont bleus.

Les sels neutres rougissent le papier de tournesol ; en présence de certaines matières organiques, et surtout de l'acide tartrique, ils cessent d'être précipités par la potasse ; la liqueur prend une très-belle teinte bleue.

Le meilleur réactif pour reconnaître le cuivre, même en présence des substances organiques, est le cyanoferrure de potassium, qui forme dans les sels de cuivre un précipité brun-rougeâtre. On peut aussi déceler la présence de traces de cuivre dans une dissolution en y plongeant une lame de fer poli qui se recouvre d'une couche de cuivre facile à reconnaître à sa couleur rouge. Lorsque cette couche est trop faible pour être visible, on trempe la lame de fer dans une dissolution de sel ammoniac, et on l'expose à la flamme d'une lampe à alcool qui prend alors une belle couleur verte caractéristique.

Lorsqu'on mêle un sel de cuivre avec une dissolution étendue d'acide phosphoreux, ou qu'on y fait passer de l'acide sulfureux, le cuivre se réduit peu à peu, et se sépare en petites paillettes d'une belle couleur rouge.

Tous les sels de cuivre sont vénéneux ; pour combattre leur action sur l'économie animale, on emploie la limaille de fer ; le fer détermine la précipitation du cuivre à l'état métallique (M. H. Edwards).

Pour reconnaître les sels de cuivre dans les cas d'empoisonnement, on doit calciner les matières animales suspectes avec de l'acide sulfurique, reprendre les cendres par l'acide sulfurique, l'acide azotique ou l'eau régale, et chercher à constater la présence du cuivre dans les liqueurs acides au moyen des réactifs ordinaires.

Ce que nous venons de dire pour le cuivre s'applique à la recherche de tous les métaux fixes, tels que le plomb, l'étain, le bismuth, etc.

Protochlorure de cuivre. Cu^2Cl .

Propriétés. — Le protochlorure de cuivre est à peu près insoluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique le dissout ; en formant une liqueur colorée en brun, qui laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux tétraédriques blancs ; cette même liqueur est précipitée par l'eau, qui en sépare le protochlorure de cuivre sous la forme d'une poudre blanche cristalline et pesante.

L'acide azotique le dissout en le décomposant.

La potasse et la soude en précipitent de l'hydrate de protoxyde de cuivre de couleur jaune.

L'ammoniaque le dissout facilement ; la dissolution est incolore lorsqu'elle est faite à l'abri de l'air ; elle devient bleue par le contact de l'oxygène, et peut servir à constater la présence d'une très-petite quantité de ce gaz. On emploie quelquefois la dissolution de protochlorure de cuivre dans l'ammoniaque comme liquide eudiométrique, dans l'analyse de l'air ou d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène.

Le protochlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'ammoniaque, absorbe rapidement l'oxyde de carbone et peut servir à le doser dans un mélange de gaz.

Préparation. — On obtient le protochlorure de cuivre : 1° en faisant passer du chlore sur du cuivre en excès porté au rouge ; 2° en chauffant du cuivre avec du bichlorure de mercure ; 3° en attaquant à chaud du cuivre par l'acide chlorhydrique ; 4° en traitant du deutochlorure de cuivre par du cuivre métallique, et en précipitant la dissolution par l'eau ; 5° en décomposant du bichlorure de cuivre par une dissolution concentrée et légèrement acide de protochlorure d'étain : il se forme alors un précipité blanc, facile à laver, qu'on peut obtenir cristallisé en tétraèdres incolores, en le dissolvant à l'abri de l'air dans l'acide chlorhydrique, et en abandonnant la dissolution au refroidissement.

Deutochlorure de cuivre. CuCl .

Ce corps est d'un brun jaunâtre lorsqu'il est anhydre ; chauffé à une température qui dépasse 200° , il dégage du chlore, et se transforme en protochlorure. Il est soluble dans l'eau et même déliquescents ; l'alcool le dissout et acquiert ainsi la propriété de brûler avec une flamme verte.

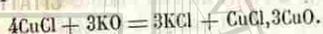
La liqueur évaporée donne des cristaux verts sous la forme d'aiguilles déliées, ayant pour composition $\text{CuCl} + 2\text{HO}$.

On peut obtenir le deutochlorure de cuivre : 1° en chauffant du cuivre dans un courant de chlore, ce gaz étant en excès : le chlore

à une telle affinité pour le cuivre, qu'un fil de ce métal brûle avec un vil éclat, lorsque, après l'avoir légèrement chauffé, on le porte dans un flacon de chlore; 2° en dissolvant le cuivre dans un excès d'eau régale, et évaporant la liqueur à sec; 3° en dissolvant le bioxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique; 4° en précipitant le sulfate de cuivre par le chlorure de calcium, et en ajoutant dans la liqueur de l'alcool qui précipite le sulfate de chaux et dissout le chlorure de cuivre.

Le bichlorure de cuivre forme, en s'unissant au bioxyde de cuivre, plusieurs oxychlorures.

L'oxychlorure $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ peut être obtenu en précipitant une dissolution de bichlorure de cuivre avec la quantité de potasse indiquée par l'équation suivante :



Le précipité vert qui se produit de la sorte est identique, quant à la composition, avec un minéral vert qu'on trouve au Chili et au Pérou, cristallisé en prismes droits rhomboédriques, et avec la matière connue en peinture sous le nom de *vert de Brunswick*.

On prépare en grand le vert de Brunswick en mouillant de la tournure de cuivre avec de l'acide chlorhydrique ou avec une dissolution de sel ammoniac, et abandonnant le mélange au contact de l'air; il se forme à la surface du cuivre une couche d'oxychlorure qu'on en détache avec de l'eau et qu'on dessèche ensuite à une douce chaleur.

Protosulfure de cuivre. Cu_2S .

Le protosulfure de cuivre correspond au protoxyde; ce corps est d'un gris noirâtre, il est plus fusible que le cuivre, et inaltérable par la chaleur. Il se grille facilement, et se change en sulfate de cuivre, qui, par une plus forte chaleur, se transforme en deutoxyde de cuivre. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, et se dissout dans l'acide azotique et l'eau régale, mais moins facilement que le cuivre métallique. Le protosulfure de cuivre n'est pas décomposé par l'hydrogène. Le charbon ne le réduit que très-lentement; il est décomposé incomplètement sous l'influence de la chaleur par le fer, l'étain et l'antimoine.

On prépare facilement le protosulfure de cuivre en chauffant un mélange de 3 parties de soufre et de 8 parties de tournure de cuivre; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et de lumière. La masse que l'on obtient d'abord n'est pas du protosulfure pur, elle contient toujours du cuivre en excès; il faut la réduire en poudre et la chauffer une seconde fois avec un excès de soufre.

État naturel. — Le protosulfure de cuivre existe dans la nature; il a reçu le nom de *chalkosine*; il est d'un gris noir, doué d'un faible éclat métallique; sa poussière est noire; il est tendre et se laisse couper au couteau. Sa forme principale est le prisme régulier à six faces. Sa densité est environ 5,0. Il est très-fusible; on peut le fondre à la flamme d'une bougie; il se grille assez facilement. Il contient ordinairement une petite quantité de sulfure de fer et de sulfure d'argent: c'est un des minerais de cuivre les plus riches. Il se trouve en Sibérie, en Suède, en Saxe, et surtout en Angleterre dans le comté de Cornouailles.

Cuivre pyriteux. $\text{Fe}^2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}^2\text{S}$.

Ce minéral est assez répandu dans la nature; il fournit la majeure partie du cuivre du commerce. Il forme des filons puissants dans les terrains primitifs et dans les terrains de transition. Le cuivre pyriteux est considéré généralement comme une combinaison à équivalents égaux de sesquisulfure de fer et de protosulfure de cuivre.

Il est d'un jaune de laiton très-éclatant; sa cassure est souvent irisée. Il cristallise sous la forme de tétraèdres tronqués, qui ont une grande analogie avec l'octaèdre régulier. Sa densité est 4,169. Il fond plus facilement que le sulfure simple, et donne un globule rouge grisâtre cassant et magnétique. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'acide azotique et l'eau régale.

Lorsqu'on chauffe le cuivre pyriteux au contact de l'air, il se transforme en sulfates de fer et de cuivre; à une plus forte chaleur, il dégage de l'acide sulfureux, et donne des oxydes de cuivre et de fer.

Bisulfure de cuivre. CuS .

Ce sulfure correspond au deutoxyde de cuivre; on l'obtient en précipitant un sel de deutoxyde de cuivre par l'acide sulfhydrique.

Il est noir, insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins; il s'altère facilement à l'air et se transforme en sulfate de cuivre: aussi, dans les analyses, lorsqu'on précipite le cuivre à l'état de sulfure, doit-on avoir la précaution de laver ce composé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique pour précipiter le sulfate de cuivre qui pourrait se former par l'action de l'oxygène de l'air sur le sulfure.

Le bisulfure de cuivre étant facilement ramené à l'état de protosulfure par l'action de la chaleur, on ne peut l'obtenir par voie sèche.

Azotate de deutoxyde de cuivre. $AzO^3, CuO + 4HO$.

L'azotate neutre de deutoxyde de cuivre est un sel bleu, très-soluble dans l'eau et même déliquescent, soluble dans l'alcool; il se décompose par la chaleur et donne d'abord de l'azotate de cuivre basique qui est vert et à peine soluble dans l'eau; une chaleur plus forte le transforme en deutoxyde de cuivre.

Il est réduit facilement, et quelquefois avec explosion, par le charbon.

On prépare l'azotate de cuivre en attaquant le cuivre par l'acide azotique étendu d'eau : $3Cu + 4AzO^3, HO = 3(AzO^3, CuO) + AzO^2 + 4HO$.

L'azotate de cuivre n'est pas connu à l'état anhydre : ce sel contient ordinairement 4 équivalents d'eau, et cristallise en prismes d'un bleu foncé. Quelquefois les cristaux sont d'un bleu plus clair, et contiennent six équivalents d'eau, suivant la température à laquelle ils se sont produits.

On connaît un azotate de cuivre quadribasique $AzO^3, 4CuO$, qui prend naissance lorsqu'on soumet le sel neutre à une température incapable de le décomposer entièrement.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution très-concentrée d'azotate de cuivre, on obtient, par l'évaporation ou le refroidissement de la dissolution, des cristaux d'un bleu d'azur ayant pour composition $AzO^3, CuO + 2AzH^3$ (M. Kane). Ce sel est soluble dans l'eau, et cristallise par évaporation de la liqueur sans avoir éprouvé d'altération.

Sulfate de bioxyde de cuivre. $SO^3, CuO + 5HO$.

Le sulfate de bioxyde de cuivre est le plus important des sels de cuivre; on lui donne souvent, dans le commerce, les noms de *vitriol bleu*, *couperose bleue*.

Ce sel est d'un très-beau bleu; il cristallise en parallépipèdes obliques, contenant 5 équivalents d'eau. Sa densité est égale à 2,19. Il se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante; sa dissolution est bleue; cette dissolution rougit le tournesol; elle a une saveur styptique et astringente. Il est complètement insoluble dans l'alcool.

Exposé à l'air sec, il s'effleurit, perd deux équivalents d'eau et devient opaque : à 100°, il ne retient plus qu'un seul équivalent d'eau; vers 200°, il se transforme en une poudre presque blanche, qui est du sulfate de cuivre anhydre; cette poudre redevient bleue et se redissout lorsqu'on la met en contact avec l'eau. Le sulfate de cuivre, porté à une température plus élevée, se décompose complètement et laisse un résidu de deutoxyde de cuivre en dégageant de l'oxygène, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on fait digérer une solution de sulfate de cuivre avec de l'hydrate de deutoxyde de cuivre, il se forme une poudre verte qui est un sulfate tribasique $SO^3, CuO + 2(CuO, HO) + HO$. Il se produit des sous-sulfates analogues quand on ajoute à une dissolution de sulfate de cuivre une quantité d'alcali insuffisante pour précipiter tout l'oxyde.

Lorsqu'on mêle à une dissolution de sulfate de cuivre un grand excès de sulfate de fer qui est isomorphe avec lui, on obtient, par l'évaporation et le refroidissement, des parallépipèdes obliques d'un sel mixte dans lequel le sulfate de cuivre, au lieu de contenir 5 équivalents d'eau, en renferme 7, comme le sulfate de fer lui-même. Réciproquement, les cristaux formés par un mélange de ces deux sels, dans lequel le sulfate de cuivre est en excès, contiennent, comme le sulfate de cuivre à l'état de liberté, 5 équivalents d'eau.

Le sulfate de cuivre, dissous à chaud dans l'ammoniaque, laisse déposer par le refroidissement, des cristaux d'un bleu foncé dont la composition est exprimée par la formule : $SO^3, CuO + 2AzH^3 + HO$.

Préparation. — On prépare le sulfate de cuivre :

1° En grillant les pyrites de cuivre et en les traitant ensuite par l'eau pour dissoudre le sulfate de cuivre formé : dans ce cas, le sulfate de cuivre contient presque toujours du sulfate de fer;

2° En utilisant les plaques de cuivre hors d'usage qui proviennent du doublage des navires; on saupoudre ces plaques de fleur de soufre et on les chauffe dans une sorte de four à réverbère à flamme oxydante. Il se produit d'abord du sulfure de cuivre, qui sous l'influence de l'oxygène de l'air devient du sulfate. Un lavage à l'eau chaude dissout le sulfate de cuivre formé, puis ces plaques sont de nouveau recouvertes de soufre et chauffées jusqu'à dissolution complète du métal;

3° En faisant chauffer des rognures de cuivre avec de l'acide sulfurique concentré : $2(SO^3, HO) + Cu = 2HO + SO^3, CuO + SO^2$.

L'affinage des métaux précieux procure aussi une grande quantité de sulfate de cuivre.

Usages. — Le sulfate de cuivre est employé en médecine comme léger escarrotique; il sert aussi à chauler les blés, en détruisant un champignon particulier, *Furedo*, qui se développe dans les grains. Il sert à préparer les sels de cuivre insolubles qui s'obtiennent par double décomposition.

On l'emploie dans la teinture en noir et dans la préparation de l'encre. La galvanoplastie en fait maintenant une consommation considérable.

Le sulfate de cuivre sert sous le nom de *magistral* dans le traitement des minerais d'argent par le procédé d'amalgamation américaine.

Carbonates de cuivre.

Il existe dans la nature un hydrocarbonate de cuivre ayant pour formule $\text{CO}^2, \text{CuO} + \text{CuO}, \text{HO}$, et qui porte le nom de *malachite*. Ce composé est très-dur, d'une densité égale à 3,5. Il a pour forme principale un prisme droit rhomboïdal; on le trouve quelquefois cristallisé régulièrement, mais en général il se présente en masses concrétionnées, compactes, à cassure soyeuse et de couleur verte. La malachite peut recevoir un beau poli, lequel met en évidence des veines de nuances différentes d'un très-bel effet; on l'emploie pour faire des objets d'art, tels que des coupes, des statuettes, etc. Les plus beaux échantillons de malachite viennent des monts Ourals.

On obtient un carbonate de cuivre de même composition que la malachite en faisant réagir du carbonate de soude sur une solution chaude de sulfate de cuivre. Il se forme un précipité vert employé dans la peinture à l'huile sous le nom de *vert minéral*.

On trouve encore dans la nature un autre hydrocarbonate de cuivre $2(\text{CO}^2, \text{CuO}) + \text{CuO}, \text{HO}$, en cristaux d'une couleur bleu-foncé, connu sous le nom d'*azurite*. Il est d'un bleu de ciel quand il est réduit en poudre, et à cet état il est employé dans les fabriques de papiers peints et constitue les *endres bleues naturelles* ou le *bleu de montagne*. Ce carbonate de cuivre a été longtemps exploité à Chessy, près de Lyon, mais le gisement paraît épuisé.

On peut artificiellement reproduire l'azurite en laissant longtemps en contact dans des tubes scellés une solution d'azotate de cuivre avec du carbonate de chaux (M. Debray).

On fabrique en Angleterre des *endres bleues artificielles* en précipitant le sulfate de cuivre par de la chaux.

Arsénite de cuivre. $\text{AsO}^3, 2\text{CuO}$.

Ce sel est hydraté, sa couleur est d'un beau vert. On le prépare par voie humide en précipitant un sel de cuivre par un arsénite alcalin. Il est employé en peinture et dans la fabrication des papiers peints sous le nom de *vert de Scheele*.

En faisant réagir l'acide arsénieux sur l'acétate de cuivre bibasique (vert-de-gris), on obtient un sel double d'un très-beau vert, que l'on nomme *vert de Schweinfurth*, et qui a pour formule $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2, \text{CuO})(\text{AsO}^3, 2\text{CuO})$. Ce corps est employé en peinture.

Métallurgie du Cuivre.

Les minerais de cuivre exploités sont le cuivre natif, le cuivre oxydulé, le deutoxyde de cuivre, le cuivre carbonaté, le sulfure de cuivre, et principalement le sulfure de cuivre et de fer, nommé *pyrite cuivreuse*, qui a pour formule : $\text{Cu}^2\text{S}, \text{Fe}^2\text{S}^3$.

On exploite aussi les minerais connus sous le nom de *cuivre gris*, qui sont des sulfures doubles d'antimoine et de cuivre, ou des sulfures triples de plomb, d'antimoine et de cuivre. Les cuivres gris renferment en outre de l'argent en quantité exploitable.

Le minerai est d'abord débarrassé, par des préparations mécaniques, de la gangue avec laquelle il est mélangé.

Lorsque ce minerai est de l'oxyde ou du carbonate de cuivre, il suffit de le chauffer avec du charbon dans un fourneau à cuve. Le cuivre est ramené à l'état métallique, et l'oxygène de l'oxyde, en s'unissant au charbon, forme de l'acide carbonique.

Quand le minerai est sulfuré, le traitement est plus complexe, mais il repose sur quelques réactions simples. On le soumet d'abord au grillage, qui a pour objet d'éliminer une portion du soufre à l'état d'acide sulfureux et de transformer partiellement les métaux en oxydes. Si le minerai contient de l'arsenic ou de l'antimoine, ces corps disparaissent pendant le grillage à l'état d'acide arsénieux et d'oxyde d'antimoine.

La figure 56 représente le fourneau à réverbère qui est employé dans le grillage des minerais de cuivre. La voûte est très-surbaissée; le minerai est introduit dans les trémies T, T, qui le laissent tomber de temps en temps sur la sole du fourneau.

Le minerai grillé est ensuite fondu avec une matière siliceuse au contact du charbon; une partie de l'oxyde de cuivre est réduite, et le cuivre s'unit aux sulfures non décomposés pour produire ce que l'on appelle des *mattes*, tandis que l'oxyde de fer se combine avec la silice et forme un silicate irréductible par le charbon. Cette réaction est fondée sur ce que le cuivre a plus d'affinité pour le soufre que n'en a le fer, tandis que le fer a plus d'affinité pour l'oxygène, surtout en présence de l'acide silicique, le protoxyde de fer étant une base énergique.

La silice joue donc un rôle des plus importants dans la métallurgie du cuivre; elle se combine avec le protoxyde de fer et le preserve ainsi de la réduction, tandis que le deutoxyde de cuivre est réduit et finit par abandonner tout son cuivre à la matte; ainsi, par un grillage en présence de la silice et du charbon, le cuivre reste dans les mattes, tandis que le fer passe dans les scories, lesquelles, étant plus légères, se séparent facilement de la matte, qui occupe le fond du fourneau.

On opère ordinairement la fusion des minerais dans un fourneau à cuve, muni à sa partie inférieure de deux bassins de réception qui reçoivent tour à tour les produits liquides qui s'écoulent du fourneau. Quand l'un des bassins est plein, on met le four en communication avec l'autre, et pendant que celui-ci se remplit, on sépare dans le premier la scorie liquide de la matte, que l'on enlève sous forme de disques à mesure qu'ils se solidifient.

La première matte obtenue renferme donc moins de fer et moins de soufre que le minerai primitif; on la soumet à un nouveau grillage, qui élimine du soufre, et l'on fond comme précédemment avec des matières siliceuses qui éliminent du fer. Ces opérations, répétées huit ou dix fois, donnent enfin une matte contenant peu de fer et de soufre et qui commence à être malléable; on a ainsi le *cuivre noir*, qu'il faut soumettre au raffinage.

A cet effet, le cuivre noir est fondu dans un four à réverbère dont la sole est recouverte de charbon pulvérisé et fortement tassé, et on dirige à la surface du bain le vent de deux tuyères; le soufre, le plomb et le fer contenus dans le cuivre noir s'oxydent les premiers et forment une scorie et des crasses que l'on enlève; ensuite

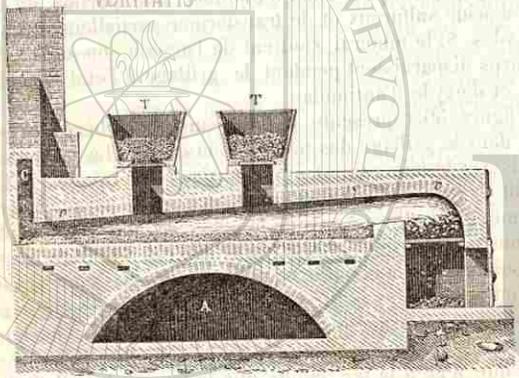


Fig. 56.

il se produit une scorie rouge riche en oxyde de cuivre. L'affinage étant terminé, on fait alors couler le cuivre dans des bassins, où l'on détermine sa solidification en jetant un peu d'eau à sa surface. On obtient ainsi des disques qui portent le nom de *rosettes*, à cause de leur couleur, et qui sont formés de cuivre cassant, parce que ce métal contient une petite quantité d'oxyde de cuivre dissous. Pour donner au métal de la malléabilité, il faut réduire l'oxyde qu'il renferme; pour cela, on le fond en recouvrant sa surface de charbon de bois. De temps en temps on prélève un échantillon de ce cuivre et on l'essaye, et dès que la réduction est complète, on le coule rapidement. Sans cela du charbon se dissoudrait dans le cuivre, et le rendrait de nouveau cassant.

Quand le minerai de cuivre est argentifère, tout l'argent se retrouve dans le *cuivre noir*.

On l'en retire par la méthode dite de *liqation*, qui consiste à

mêler au cuivre fondu une certaine quantité de plomb et à refroidir brusquement l'alliage coulé en disques, de manière à obtenir un mélange intime de cuivre, plomb et argent. On réchauffe ensuite très-lentement ces disques, et, dès que la température est assez élevée, le plomb s'en écoule, entraînant avec lui tout l'argent. Le cuivre ainsi dépouillé est raffiné comme à l'ordinaire.

Quant au plomb argentifère, il est traité comme nous l'indiquons en parlant de l'extraction de l'argent.

Alliages de cuivre.

Le cuivre se combine avec presque tous les métaux et forme plusieurs alliages dont les arts tirent un grand parti.

Les alliages de cuivre et d'aluminium offrent un grand intérêt. Les alliages à 2 ou 3 p. 100 de cuivre sont employés pour la confection d'objets d'art, destinés à être ciselés. Ils sont beaucoup plus durs que l'aluminium et se prêtent beaucoup mieux que lui au travail du burin et du ciseau.

L'alliage à 10 p. 100 d'aluminium avec 90 de cuivre, désigné sous le nom de *bronze d'aluminium*, possède des propriétés curieuses et éminemment utilisables. Il est très-dur et très-ductile, se lamine à froid et surtout à chaud avec une perfection remarquable. Sa ténacité est presque aussi grande que celle de l'acier (M. Debray).

Le cuivre et le fer ne se combinent qu'avec difficulté. Cependant le produit brun qui provient de la réduction du sulfure double de cuivre et de fer, et que l'on nomme *cuivre noir*, doit être considéré comme un alliage de cuivre et de fer qui renferme de petites quantités de soufre et de métaux étrangers.

Alliages de cuivre et de zinc. — Les alliages de cuivre et de zinc sont employés en grande quantité dans l'industrie; leur prix est moins élevé que celui du cuivre. On leur donne les noms de *laiton*, *cuivre jaune*, *or de Manheim*, *tombac*, *pinschbeck*, *métal du prince Robert*, *similor*, *chrysocale*.

Le zinc, en s'alliant au cuivre, en pâlit la couleur; employé en certaines proportions, il lui communique la teinte de l'or; en proportions plus grandes, il lui donne une couleur d'un jaune verdâtre; quand il entre pour plus de moitié dans l'alliage, il le rend gris-bleuâtre.

En général, chacun de ces alliages a une densité plus grande que la moyenne des densités des deux métaux qui le constituent.

Ils sont plus fusibles que le cuivre; lorsqu'on les chauffe en vase clos, ils perdent une quantité de zinc qui augmente avec la température à laquelle on les soumet. La calcination d'un alliage de zinc et de cuivre dans la moufle d'un fourneau d'essayeur vola-

tilise le zinc d'une manière complète; aussi peut-on doser ce métal en chauffant le laiton pendant plusieurs heures dans un petit creuset rempli de poussier de charbon; la proportion du zinc est indiquée par la perte de poids qu'éprouve l'alliage. Le bouton de cuivre rouge ne doit point diminuer de poids par une seconde cémentation dans du charbon.

Les alliages qui contiennent le tiers de leur poids de zinc sont très-ductiles et malléables à froid; mais ils deviennent très-cassants à chaud.

Lorsque ces alliages sont destinés à être travaillés au tour, on y ajoute une certaine quantité de plomb pour leur donner de la *sécheresse*, et les empêcher de graisser la lime; l'addition de l'étain, même en proportion très-faible, leur donne de la dureté.

Nous donnons ici la composition des principaux laitons employés dans le commerce.

	LAITON des TOURNEURS	LAITON des DORERS	LAITON pour la TRÉFILETTE	CHRYSOCALE
Cuivre.....	64,8	64,45	64,2	88
Zinc.....	32,8	32,44	33,1	6
Plomb.....	2,0	2,86	0,4	»
Etain.....	0,4	0,25	0,4	6

Le laiton qui doit être travaillé au marteau contient environ 70 de cuivre et 30 de zinc.

On donne le nom de *similar* à différents alliages qui présentent les compositions suivantes :

Cuivre.....	80	84	86	88
Zinc.....	20	16	14	12

Ces alliages ressemblent d'autant plus à l'or qu'ils contiennent moins de zinc.

On appelle ordinairement *tombac* ou *cuivre blanc*, un alliage qui se compose de 97 de cuivre, 2 de zinc et 1 d'arsenic; il sert pour fabriquer des instruments de physique, des boutons, etc.

LAITON DES STATUES DES FRÈRES KELLER.

Cuivre.....	91,22
Zinc.....	5,57
Etain.....	1,78
Plomb.....	1,43
	100,00

Cet alliage, qu'on doit regarder comme un des meilleurs bronzes

des temps modernes, offre donc une composition intermédiaire entre celle du laiton et celle du bronze.

Bronzes. — Le *bronze* ou *airain* est presque toujours un alliage de cuivre et d'étain, mais souvent on y introduit une petite quantité de fer, de zinc et de plomb, et l'on obtient ainsi des alliages qui se rapprochent beaucoup du laiton ordinaire.

Le bronze était employé par les anciens pour la confection des instruments aratoires, des armes, etc., avant qu'ils connussent le fer et l'acier.

Cet alliage sert aujourd'hui pour faire des canons, des cloches, des statues, des objets moulés, des timbres d'horlogerie, des miroirs de télescopes, etc.

Le bronze est plus dur et plus fusible que le cuivre. Il s'oxyde moins facilement à l'air que ce métal. Sa densité est plus grande que la moyenne des densités des métaux dont il est formé : elle est comprise entre les nombres 8,76 et 8,87.

Lorsqu'on maintient le bronze fondu au contact de l'air, l'étain s'oxyde beaucoup plus rapidement que le cuivre, et ce dernier métal finit par rester pur.

Les alliages de cuivre et d'étain ont une grande tendance à se décomposer par *liquation*. Ils se séparent même pendant la fusion en deux autres alliages : l'un avec excès d'étain qui surnage et qui est très-fusible; l'autre plus lourd, qui est très-riche en cuivre. La liquation qui a lieu pendant le refroidissement des alliages de cuivre et d'étain prouve qu'il est impossible d'obtenir de grandes pièces de bronze parfaitement homogènes. Cet inconvénient est très-grave dans la fonte des canons de bronze; car la pièce étant formée d'alliages de fusibilités différentes, après un certain nombre de coups, il s'y établit des *logements* ou *sifflets* qui nuisent à la solidité de la pièce et à la justesse du tir.

Le bronze présente la propriété curieuse d'acquies par la trempe assez de malléabilité pour qu'on puisse le travailler au marteau; si on le laisse refroidir lentement en le soumettant au recuit, il devient dur, cassant et très-sonore (Darcet). On utilise cette propriété du bronze dans la fabrication des tam-tams, des cymbales, des médailles, des monnaies. Les objets de bronze étant une fois coulés, sont trempés, et peuvent alors être travaillés au marteau, au tour, ou frappés au balancier; on leur rend ensuite leur dureté par le recuit.

COMPOSITION DES DIFFÉRENTS BRONZES.

Bronze des canons en France.	} Cuivre..... 90
Tamtams et cymbales.....	} Cuivre..... 80

Miroir des télescopes.....	Cuivre.....	67
	Étain.....	33
	Cuivre.....	80
Métal des cloches en Angle- terre.....	Étain.....	10,1
	Zinc.....	5,6
	Plomb.....	4,3
Métal des cloches en France.	Cuivre.....	78
	Étain.....	22
	Cuivre.....	94 à 96
Médailles.....	Étain.....	6 à 4
	Zinc.....	4 à 5 millièm.

Les anciennes monnaies de cuivre en circulation en France sont actuellement remplacées par une monnaie de bronze formée de 95 parties de cuivre pur, 4 d'étain et 1 de zinc.

Lorsque la proportion de l'étain dépasse 7 à 8 centièmes, les monnaies de bronze prennent beaucoup de dureté, et il est difficile de leur donner une belle empreinte.

Comme la valeur du zinc est moindre que celle du cuivre, et surtout que celle de l'étain, les fondeurs en bronze en introduisent presque toujours une certaine quantité dans le bronze destiné au moulage; la présence du zinc ne paraît pas, du reste, altérer les qualités des bronzes moulés.

Ces alliages, avant d'être livrés au commerce, sont souvent bronzés, c'est-à-dire recouverts d'un enduit qui, tout en modifiant leur couleur, tend à les préserver de l'altération.

Pour bronzer les médailles et leur donner l'apparence du bronze florentin, on les soumet à la préparation suivante :

On fait une pâte homogène avec 500 grammes de vert-de-gris, 475 grammes de sel ammoniac, 1 décilitre et demi à 2 décilitres de vinaigre fort; on fait bouillir cette pâte pendant vingt minutes avec 8 à 10 litres d'eau dans une capsule de cuivre, et l'on décante le liquide clair.

On introduit dans une casserole de cuivre une partie de cette liqueur, et l'on y met les pièces à bronzer, en les séparant avec quelques morceaux de bois blanc pour les empêcher d'adhérer entre elles; une ébullition d'un quart d'heure suffit pour les bronzer.

La composition qui sert à mettre le cuivre au *vert antique* est formée d'un demi-litre de vinaigre blanc, 7^{gr},6 de sel ammoniac, 7^{gr},6 de sel marin, 15^{gr},2 d'ammoniaque liquide; elle s'applique au pinceau.

Étamage du cuivre et du laiton.

L'étamage du cuivre se fait ordinairement en décupant les pièces avec du chlorhydrate d'ammoniac, et en étendant au moyen d'un morceau d'étope, à la surface du métal convenable-

ment chauffé, de l'étain pur ou bien un alliage d'étain et de plomb.

On étame dans quelques cas par voie humide. Le cuivre pur ne peut pas être étamé de cette manière; mais le laiton, qui contient du zinc, se prête facilement à cette opération: c'est ainsi que l'on étame les épingles.

On commence par les décaper en les faisant chauffer avec une dissolution de crème de tartre; on les introduit ensuite dans une bassine de cuivre à fond plat, dans laquelle on met de l'eau, de l'étain et de la crème de tartre; on fait bouillir pendant une heure, et au bout de ce temps les épingles se trouvent parfaitement étamées.

La théorie de cette opération est facile à comprendre: sous l'influence de la chaleur, le bitartrate de potasse dissout l'étain avec dégagement d'hydrogène, et le zinc que contient le laiton détermine ensuite le dépôt de l'étain en couches très-minces à la surface des épingles.

Analyse du bronze et du laiton.

Nous supposons que l'alliage à analyser contient du cuivre, de l'étain, du zinc et du plomb.

L'alliage limé ou réduit en grenailles est traité à chaud par huit à dix fois son poids d'acide azotique à 22° Baumé, bien exempt d'acide chlorhydrique.

Le cuivre, le zinc et le plomb entrent en dissolution, tandis que l'étain est transformé en acide métastannique insoluble, dont on détermine le poids après l'avoir lavé et calciné. 127,2 d'acide métastannique ainsi obtenu représentent 100 de métal.

La liqueur et les eaux de lavage sont mêlées à un léger excès d'acide sulfurique pur, et évaporées presque à siccité, ou plutôt jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide azotique. Le résidu, traité par l'eau, s'y dissout à l'exception du sulfate de plomb qu'on recueille sur un petit filtre. 146,4 de ce sel correspondent à 100 de plomb.

On fait passer dans la liqueur un excès d'acide sulfhydrique qui précipite complètement le cuivre à l'état de sulfure; ce précipité est lavé avec de l'eau contenant une petite quantité d'hydrogène sulfuré, afin de prévenir la sulfatation: le dosage du cuivre à l'état de sulfure présentant des difficultés, on dissout le précipité dans l'acide azotique, on étend d'eau la liqueur, et on la traite par un excès de carbonate de potasse ou de potasse caustique. Le nouveau précipité lavé et calciné donne du deutoxyde de cuivre, d'où l'on déduit le poids du cuivre.

La dissolution dans laquelle on a fait passer de l'hydrogène sulfuré ne contient plus que du zinc. On la porte à l'ébullition, et

lorsqu'elle ne manifeste plus aucune odeur, on la traite par un excès de carbonate de soude. Le zinc se précipite à l'état de carbonate basique, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on calcine au rouge vif après l'avoir bien lavé. Le résidu est de l'oxyde de zinc pur, qui sert à calculer la proportion du zinc contenu dans l'alliage.

Il ne faut pas oublier que les sels ammoniacaux empêchent la précipitation du carbonate de zinc par les carbonates alcalins, et que l'acide azotique produit une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque en agissant sur l'étain, même quand ce métal est allié au cuivre. Il est donc important d'évaporer jusqu'à siccité le mélange de la dissolution de zinc et de carbonate de soude, afin de chasser la totalité du sel ammoniacal.

MERCURE. Hg.

Équiv. = 100.

Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il est presque aussi blanc et aussi éclatant que l'argent.

Soumis à une température de -40° , il se solidifie. Pendant l'expédition du capitaine Parry dans les mers du Nord, on put examiner les propriétés physiques du mercure solide, et l'on reconnut que ce métal prend place à côté du plomb et de l'étain, quant à la malléabilité, à la ductilité et à la ténacité.

Les expériences de Thilorier ont confirmé et étendu les résultats observés par le capitaine Parry. En soumettant au froid produit par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther plusieurs kilogrammes de mercure, Thilorier a constaté que ce métal peut être laminé, et qu'il est facile d'en faire des médailles, dont quelques-unes furent même frappées au balancier. Le mercure solidifié produit, lorsqu'on le met sur la peau, la même sensation qu'un corps chaud, et la désorganise presque immédiatement.

Le mercure n'a ni odeur ni saveur sensibles : de 0 à 100° , sa dilatation est à peu près proportionnelle aux quantités de chaleur qu'il absorbe. La densité du mercure à 0° est égale à 13,596; celle du mercure solidifié est exprimée par 14,391.

Il bout à la température de 350° du thermomètre à air; la densité de sa vapeur est égale à 6,976 (M. Dumas).

On profite de la volatilité du mercure pour le distiller dans les bouteilles de fer forgé qui servent à transporter ce métal, et qui, dans ce cas, font l'office de cornues; la bouteille communique avec une terrine remplie d'eau au moyen d'un canon de fusil courbé qui porte à son extrémité un linge mouillé (fig. 57). Dans les la-

boratoires, cette distillation se fait souvent dans des cornues de verre ordinaires.

La présence de certains métaux, comme le plomb, l'étain, retarde beaucoup la distillation du mercure, tandis que d'autres métaux, comme le platine, paraissent l'accélérer (Millon). Les métaux qui retardent la distillation du mercure sont les métaux oxydables, comme le plomb et l'étain, qui viennent former à la surface du bain métallique une pellicule d'oxyde; les premières



Fig. 57.

bulles de vapeur qui se forment traversent difficilement cette pellicule; une couche d'huile ou de matière résineuse agit de la même manière (Barreswil).

Les métaux étrangers passent en quantité notable à la distillation, de sorte que cette opération n'est utile que pour purifier du mercure très-impur; le plus souvent on purifie le mercure sans le distiller, en l'agitant simplement avec de l'acide azotique étendu qui dissout les métaux et les oxydes qu'il peut tenir en dissolution; on laisse agir l'acide pendant vingt-quatre heures au moins: il se produit d'abord de l'azotate de mercure qui est décomposé par les métaux étrangers; ces métaux entrent en dissolution; et le mercure se précipite. Le mercure peut aussi être débarrassé de l'étain avec lequel il est quelquefois mêlé, en le

faisant légèrement chauffer avec de l'acide chlorhydrique du commerce qui dissout l'étain sans attaquer le mercure.

Le mercure émet des vapeurs à toute température. Faraday mit ce fait en évidence en introduisant dans un flacon une certaine quantité de mercure et suspendant une lame d'or au bouchon de ce flacon ; au bout de quelques jours, l'or blanchit en s'amalgamant. Plus récemment, M. Merget put constater la présence de la vapeur de mercure dans toutes les parties des ateliers où l'on emploie ce métal, en faisant usage de bandes de papier imprégnées d'azotate d'argent ammoniacal, de chlorure d'or ou de palladium. Ces réactifs sont décomposés par la vapeur mercurielle qui met le métal, argent, or ou palladium, en liberté et colore le papier en noir.

Le mercure exerce une action lente, mais délétère, sur l'économie animale, et produit des tremblements et des salivations que l'on remarque souvent chez les ouvriers exposés au contact direct du mercure ou aux émanations de vapeurs mercurielles. Comme contre-poison, M. Melsens emploie avec succès l'iodure de potassium à faible dose souvent répétée.

Lorsque le mercure est pur, il ne mouille presque aucun corps. Cette propriété peut servir à reconnaître sa pureté ; car lorsqu'il tient en dissolution des métaux étrangers, tels que le cuivre, l'étain, le plomb, il mouille les vases de verre : on dit alors qu'il *fait la queue*. En promenant le mercure impur sur le verre, on le voit se diviser en globules allongés qui laissent derrière eux une pellicule grise adhérente au verre.

Le mercure amalgamé à 1/1000 de plomb forme, dans les tubes, une surface plane ; on peut s'en servir pour graduer des instruments de verre.

Lorsqu'on l'agite, le mercure se divise en gouttelettes très-fines qui donnent au métal un aspect grisâtre. Cette division peut être obtenue plus facilement, lorsqu'on triture le mercure avec un corps gras, de l'axonge par exemple. C'est ainsi que l'on prépare les onguents mercuriels, employés en médecine.

Le mercure s'oxyde lentement au contact de l'air, à la température ordinaire ; sa surface se recouvre d'une poudre grise qui est du protoxyde de mercure (Hg^2O). Lorsque le mercure est chauffé, au contact de l'air, à la température de 350° , il se produit du bioxyde de mercure (HgO), sous forme de poudre rouge-brûlée. C'est en se fondant sur cette propriété que Lavoisier a établi la composition de l'air. Le mercure ne décompose l'eau à aucune température.

Le chlore attaque le mercure, même à la température ordinaire et donne du protochlorure (Hg^2Cl) ou du bichlorure (HgCl), suivant que le métal ou le chlore se trouve en excès.

Les acides étendus sont sans action sur le mercure, l'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque pas même à chaud, mais l'acide

sulfurique concentré produit dans ces circonstances de l'acide sulfureux et du sulfate de mercure ; l'acide azotique moyennement concentré donne du bioxyde d'azote pur et de l'azotate de mercure.

Le mercure s'allie avec un grand nombre de métaux ; ces alliages sont appelés *amalgames*.

Usages. — Le mercure est utilisé en médecine ; il sert à la construction des thermomètres, baromètres, manomètres, etc., à l'étamage des glaces, à la préparation du cinabre. Il est surtout employé dans l'extraction des métaux précieux par amalgamation. En Californie, on en consomme chaque année environ 100000 kilogrammes, qui servent à séparer l'or de la gangue quartzeuse dans laquelle il se trouve.

Le mercure se combine avec l'oxygène en deux proportions : on connaît un protoxyde Hg^2O , et un deutoxyde HgO .

Pour beaucoup d'auteurs, HgO est le *protoxyde* de mercure, Hg^2O devient alors un *sous-oxyde* ou *oxydule* de mercure ; si l'on adopte ces désignations, il faut appeler HgCl *protochlorure*, HgS *protosulfure* de mercure, etc., Hg^2Cl devenant un *sous-chlorure*, Hg^2S un *sous-sulfure*, etc.

Protoxyde de mercure. Hg^2O .

Équiv. = 208.

Cet oxyde est très-peu stable, mais il forme des sels bien définis. On l'obtient en traitant par la potasse un sel de protoxyde de mercure, par exemple l'azotate.

Le protoxyde de mercure est une poudre noire, insoluble dans l'eau, qui se décompose en mercure et en deutoxyde, sous l'influence de la lumière ou d'une température de 100° .

Deutoxyde de mercure. HgO .

Équiv. = 108.

Propriétés. — Le deutoxyde de mercure peut être jaune ou rouge ; dans l'un ou l'autre cas il est anhydre, mais diffère cependant par quelques propriétés : c'est ainsi que l'oxyde jaune est attaqué par le chlore avec beaucoup plus de facilité que l'oxyde rouge. De même l'oxyde jaune se dissout à froid dans l'acide oxalique, tandis que l'oxyde rouge n'est que très-difficilement attaqué par cet acide même à chaud.

Lorsqu'on chauffe le deutoxyde de mercure, il change d'abord de couleur, devient brun, puis se décompose, à 400° , en oxygène et en mercure métallique.

Cet oxyde doit être considéré comme un oxydant assez énergique :

il détone quand on le chauffe avec du soufre; il transforme le chlore en acide hypochloreux, et l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Le deutoxyde de mercure peut être préparé en soumettant le métal à une température assez élevée pour qu'il soit constamment en ébullition. Le mercure absorbe l'oxygène de l'air et se transforme peu à peu en petites écailles cristallines d'un beau rouge foncé, que les anciens chimistes nommaient *précipité per se*.

On prépare encore l'oxyde de mercure en soumettant l'azotate de mercure à une calcination ménagée, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. On obtient ainsi une poudre rouge clair.

Enfin l'oxyde de mercure peut être obtenu par voie humide, en décomposant par un excès de potasse ou de soude une solution de bichlorure de mercure ou d'azotate de deutoxyde de mercure. L'oxyde préparé par cette dernière méthode est toujours jaune et amorphe.

Le deutoxyde de mercure se combine avec l'ammoniaque; ce composé joue le rôle d'une base, susceptible de s'unir aux acides et de les neutraliser complètement. Il a pour formule $(3\text{HgO}, \text{AzHgH}^2 + 3\text{HO})$.

L'oxyde ammonio-mercurique s'obtient en traitant l'oxyde rouge ou l'oxyde jaune de mercure par l'ammoniaque caustique concentrée; il se forme une poudre jaune qu'on lave rapidement et que l'on sèche au-dessus de l'acide sulfurique. Placé dans le vide à côté d'une capsule renfermant de l'acide sulfurique, il perd 2 équivalents d'eau et devient brun; chauffé de 100 à 130°, il perd son troisième équivalent d'eau et possède alors la formule $3\text{HgO}, \text{AzHgH}^2$. Cette base peut saturer un équivalent d'acide en formant des sels très-nettement cristallisés.

Caractères distinctifs des sels de mercure.

Les sels de mercure au minimum et les sels au maximum possèdent un certain nombre de caractères communs; ils peuvent être neutres, acides ou basiques. Les sels neutres rougissent la teinture de tournesol.

Tous les sels de mercure sont volatils ou décomposables par une chaleur modérée: les métaux facilement oxydables, tels que le fer, le zinc, le cuivre, l'étain, le plomb, précipitent le mercure de ses dissolutions. Ainsi, lorsqu'on dépose sur une lame de cuivre décapée une goutte d'une solution neutre ou légèrement acide d'un sel de mercure, qu'on lave après quelques instants la partie humectée, et qu'on frotte avec un bout de papier la tache grise qui reste, elle prend l'éclat métallique et la blancheur de l'argent.

Si l'on chauffe la tache, elle disparaît par suite de la volatilisation du mercure.

Le protochlorure d'étain réduit avec facilité les sels de mercure.

La présence des matières organiques masque souvent les réactions des sels de mercure, mais le cuivre précipite toujours le mercure à l'état métallique. Chauffés avec de la potasse, de la soude ou de la chaux, ces sels sont décomposés, et il s'en sépare du mercure coulant, facile à distinguer de tous les autres métaux.

Sels de protoxyde de mercure.

Le meilleur moyen d'obtenir un sel de mercure au minimum, c'est de traiter à froid le mercure en excès par l'acide azotique.

Les sels neutres sont incolores; ils prennent une teinte jaune en devenant basiques.

Quelques sels de protoxyde de mercure sont décomposés par l'eau; il se forme un sel acide qui reste en dissolution, et un sel basique qui se précipite.

Ces sels produisent avec les réactifs les précipités suivants:

Potasse. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates alcalins. — Précipité jaune sale, noircissant très-rapidement.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de mercure.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc gélatineux.

Cyanoferride. — Précipité rouge-brun, devenant blanc avec le temps.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans la potasse caustique avec séparation de mercure métallique.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Précipité blanc de protochlorure de mercure, insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble dans le chlore, noircissant dans l'ammoniaque. Lorsqu'on précipite l'azotate de protoxyde de mercure par l'acide chlorhydrique en excès, et qu'on porte la liqueur à l'ébullition, l'acide chlorhydrique forme de l'eau régale avec l'acide azotique mis en liberté, et le protochlorure, qui s'est d'abord précipité se dissout en se transformant en bichlorure de mercure.

Iodure de potassium. — Précipité jaune verdâtre, noircissant par un excès de réactif et se dissolvant ensuite.

Chromate de potasse. — Précipité d'un rouge brique.

Protochlorure d'étain. — Précipité blanc de protochlorure de mercure, devenant bientôt gris par suite de la formation du mercure métallique.

il détone quand on le chauffe avec du soufre; il transforme le chlore en acide hypochloreux, et l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Le deutoxyde de mercure peut être préparé en soumettant le métal à une température assez élevée pour qu'il soit constamment en ébullition. Le mercure absorbe l'oxygène de l'air et se transforme peu à peu en petites écailles cristallines d'un beau rouge foncé, que les anciens chimistes nommaient *précipité per se*.

On prépare encore l'oxyde de mercure en soumettant l'azotate de mercure à une calcination ménagée, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. On obtient ainsi une poudre rouge clair.

Enfin l'oxyde de mercure peut être obtenu par voie humide, en décomposant par un excès de potasse ou de soude une solution de bichlorure de mercure ou d'azotate de deutoxyde de mercure. L'oxyde préparé par cette dernière méthode est toujours jaune et amorphe.

Le deutoxyde de mercure se combine avec l'ammoniaque; ce composé joue le rôle d'une base, susceptible de s'unir aux acides et de les neutraliser complètement. Il a pour formule $(3\text{HgO}, \text{AzHgH}^2 + 3\text{HO})$.

L'oxyde ammonio-mercurique s'obtient en traitant l'oxyde rouge ou l'oxyde jaune de mercure par l'ammoniaque caustique concentrée; il se forme une poudre jaune qu'on lave rapidement et que l'on sèche au-dessus de l'acide sulfurique. Placé dans le vide à côté d'une capsule renfermant de l'acide sulfurique, il perd 2 équivalents d'eau et devient brun; chauffé de 100 à 130°, il perd son troisième équivalent d'eau et possède alors la formule $3\text{HgO}, \text{AzHgH}^2$. Cette base peut saturer un équivalent d'acide en formant des sels très-nettement cristallisés.

Caractères distinctifs des sels de mercure.

Les sels de mercure au minimum et les sels au maximum possèdent un certain nombre de caractères communs; ils peuvent être neutres, acides ou basiques. Les sels neutres rougissent la teinture de tournesol.

Tous les sels de mercure sont volatils ou décomposables par une chaleur modérée: les métaux facilement oxydables, tels que le fer, le zinc, le cuivre, l'étain, le plomb, précipitent le mercure de ses dissolutions. Ainsi, lorsqu'on dépose sur une lame de cuivre décapée une goutte d'une solution neutre ou légèrement acide d'un sel de mercure, qu'on lave après quelques instants la partie humectée, et qu'on frotte avec un bout de papier la tache grise qui reste, elle prend l'éclat métallique et la blancheur de l'argent.

Si l'on chauffe la tache, elle disparaît par suite de la volatilisation du mercure.

Le protochlorure d'étain réduit avec facilité les sels de mercure.

La présence des matières organiques masque souvent les réactions des sels de mercure, mais le cuivre précipite toujours le mercure à l'état métallique. Chauffés avec de la potasse, de la soude ou de la chaux, ces sels sont décomposés, et il s'en sépare du mercure coulant, facile à distinguer de tous les autres métaux.

Sels de protoxyde de mercure.

Le meilleur moyen d'obtenir un sel de mercure au minimum, c'est de traiter à froid le mercure en excès par l'acide azotique.

Les sels neutres sont incolores; ils prennent une teinte jaune en devenant basiques.

Quelques sels de protoxyde de mercure sont décomposés par l'eau; il se forme un sel acide qui reste en dissolution, et un sel basique qui se précipite.

Ces sels produisent avec les réactifs les précipités suivants:

Potasse. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates alcalins. — Précipité jaune sale, noircissant très-rapidement.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de mercure.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc gélatineux.

Cyanoferride. — Précipité rouge-brun, devenant blanc avec le temps.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans la potasse caustique avec séparation de mercure métallique.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Précipité blanc de protochlorure de mercure, insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble dans le chlore, noircissant dans l'ammoniaque. Lorsqu'on précipite l'azotate de protoxyde de mercure par l'acide chlorhydrique en excès, et qu'on porte la liqueur à l'ébullition, l'acide chlorhydrique forme de l'eau régale avec l'acide azotique mis en liberté, et le protochlorure, qui s'est d'abord précipité se dissout en se transformant en bichlorure de mercure.

Iodure de potassium. — Précipité jaune verdâtre, noircissant par un excès de réactif et se dissolvant ensuite.

Chromate de potasse. — Précipité d'un rouge brique.

Protochlorure d'étain. — Précipité blanc de protochlorure de mercure, devenant bientôt gris par suite de la formation du mercure métallique.

Sels de deutoxyde de mercure.

Les sels de deutoxyde de mercure sont incolores; les sels basiques sont jaunes; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité jaune d'oxyde de mercure anhydre, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc.

Phosphate de soude. — Précipité blanc.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, se décomposant à l'air en bleu de Prusse et en cyanure de mercure.

Acide sulfhydrique. — Précipité d'abord d'un blanc sale, puis d'un jaune rougeâtre, et enfin noir, si l'acide sulfhydrique est en excès.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Même réaction; le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

Iodure de potassium. — Précipité rouge vif, soluble dans un excès d'iode alcalin et dans un excès de sel mercuriel.

Chromate de potasse. — Précipité jaune-rouge.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Pas de précipité.

Pour reconnaître si une dissolution contient à la fois des sels de protoxyde de mercure et des sels de bi-oxyde, on l'étend d'eau, et l'on y verse de l'acide chlorhydrique en excès, qui forme, avec le protoxyde de mercure, du protochlorure insoluble qu'on sépare en filtrant. Si la liqueur claire produit un précipité rouge avec l'iode de potassium et un précipité jaune avec la potasse, on peut être certain que la dissolution contenait un mélange de sels de mercure au minimum et au maximum.

Protochlorure de mercure. Hg^2Cl .

Équiv. = 235,5.

Le protochlorure de mercure est souvent appelé en médecine *calomel*, *calomelas*, *mercure doux*, etc.

Il est blanc, inodore, insipide; il cristallise en prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces; il est volatil, mais moins que le bichlorure.

Ce corps est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool: il faut employer 12000 parties d'eau bouillante pour dissoudre 1 partie de protochlorure de mercure. Il devient phosphorescent par le frottement. Sa densité est égale à 7,156.

Les chlorures alcalins, le sel ammoniac, surtout en présence des matières organiques, peuvent le transformer en mercure et en

bichlorure de mercure (MM. Mialhe et Selmi). Ces réactions sont très-importantes au point de vue des applications thérapeutiques du calomel. Il faut éviter de prendre du calomel peu de temps après avoir absorbé des aliments salés.

Le protochlorure de mercure est décomposé lentement par la lumière; il devient gris et se change en un mélange de mercure et de bichlorure.

Le chlore le dissout en le transformant en bichlorure de mercure. L'eau régale agit de la même manière.

L'acide chlorhydrique concentré le transforme par l'ébullition en mercure et en bichlorure. L'acide azotique le dissout à chaud avec production de vapeurs rutilantes; il se forme un mélange de bichlorure et d'azotate de mercure.

Le protochlorure se combine aisément avec le gaz ammoniac sec, et donne naissance à un composé qui a pour formule: Hg^2Cl, AzA^3 .

Le calomel est usité en médecine comme vermifuge et purgatif.

Préparation. — On prépare le protochlorure de mercure en ajoutant 1 équivalent de mercure à 1 équivalent de bichlorure. On broie du bichlorure de mercure avec de l'eau et du mercure, dans un mortier de bois; lorsque le mercure est éteint, on fait sécher le mélange à l'étuve, on l'introduit dans un matras à fond plat, et on le porte à une température modérée. Le protochlorure se volatilise et vient se condenser dans la partie froide du matras où il forme un pain que l'on enlève en cassant le vase.

Le protochlorure de mercure peut encore être préparé en chauffant un mélange de sel marin et de sulfate de protoxyde de mercure: $ClNa + SO^3, Hg^2O = SO^3, NaO + Hg^2Cl$.

Comme il est difficile d'obtenir du protosulfate de mercure pur, en attaquant du mercure en excès par l'acide sulfurique, on peut remplacer le protosulfate par un mélange de mercure et de sulfate de deutoxyde.

En pharmacie, pour obtenir le protochlorure de mercure en poudre impalpable, on fait rendre la vapeur de ce produit dans un espace où l'on fait arriver en même temps de la vapeur d'eau; le protochlorure se dépose en poudre impalpable et le bichlorure qui pourrait s'y trouver mêlé se dissout dans l'eau. Le chlorure ainsi préparé porte le nom de *calomel à la vapeur*.

Comme le protochlorure de mercure contient toujours une certaine quantité de bichlorure de mercure, qui est un poison très-actif, il est indispensable d'enlever ce dernier corps par des lavages à l'eau bouillante; on lave ordinairement le mercure doux jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'acide sulfhydrique.

Bichlorure de mercure (sublimé corrosif). HgCl_2 .

Équiv. = 135,5.

Le bichlorure de mercure est soluble dans l'eau.

Ce corps est d'un blanc satiné, transparent; sa saveur est âcre et désagréable; sa densité est 6,5. Il fond à 273° et se sublime à 295° . 100 parties d'eau à 10° dissolvent 6,57 de bichlorure; à 20° 7,39 parties; à 50° , 11,34 parties; à 80° , 24,3 parties; et à 100° 53,96 parties (M. Poggiale). Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; il se dissout dans 3 parties d'alcool froid. L'éther sulfurique le dissout facilement et l'enlève même à l'eau.

Le bichlorure de mercure cristallise dans l'eau et dans l'alcool; sa forme primitive est le prisme droit rhomboïdal; ses cristaux sont anhydres. Trituré avec du mercure, il se change en protochlorure, il est décomposé à la température ordinaire par le zinc, le fer, le cuivre. Il est également décomposé par l'étain sous l'influence de la chaleur: en chauffant 1 partie d'étain en limaille avec 5 parties de sublimé corrosif, on obtient le bichlorure d'étain.

Le bichlorure de mercure n'est pas décomposé par l'acide sulfurique, ou du moins cet acide n'agit sur lui qu'avec beaucoup de lenteur, même à chaud. L'acide azotique, et surtout l'acide chlorhydrique, le dissolvent facilement sans lui faire subir d'altération.

Les alcalis caustiques, employés en quantité insuffisante pour décomposer complètement le bichlorure de mercure, le transforment en oxychlorures de mercure.

On obtient encore des oxychlorures de mercure en faisant bouillir une dissolution de sublimé corrosif avec de l'oxyde de mercure.

Ces oxychlorures ont une composition qui varie avec la manière d'opérer et les quantités de matières employées. Ils ont pour formules $2\text{HgO}, \text{HgCl}_2$, — $3\text{HgO}, \text{HgCl}_2$, — $4\text{HgO}, \text{HgCl}_2$.

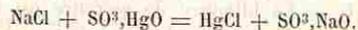
L'ammoniaque forme, dans la dissolution de bichlorure de mercure, un précipité blanc de composition variable, mais si l'on fait l'inverse, le produit obtenu a toujours même composition. Ce composé a reçu le nom de *chloramidure de mercure*; et a pour formule $\text{AzH}^2\text{Hg}^2\text{Cl} = \text{HgCl}, \text{AzHgH}^2$. On peut donc le considérer comme une combinaison du bichlorure de mercure avec une substance qui ne différerait de l'ammoniaque qu'en ce qu'un équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par un équivalent de mercure.

Le bichlorure de mercure possède des propriétés toxiques très-énergiques; il corrode les muqueuses et occasionne rapidement la mort.

Le bichlorure de mercure est complètement précipité de ses

dissolutions par l'albumine; aussi a-t-on proposé ce dernier corps comme antidote du sublimé corrosif. Toutefois, le remède n'est efficace que s'il est promptement administré.

Préparation. — Le bichlorure de mercure peut être préparé en soumettant à la sublimation un mélange de sulfate de bioxyde de mercure et de sel marin: comme le sulfate de mercure que l'on emploie contient toujours une certaine quantité de sel de protoxyde, qui, en présence du sel marin, formerait une quantité équivalente de protochlorure de mercure, on ajoute au mélange un peu de peroxyde de manganèse, qui transforme par son oxygène le sulfate de protoxyde en sulfate de bioxyde.



On opère, en général, sur un mélange de 5 parties de sulfate de mercure, 5 parties de chlorure de sodium sec, et 1 partie de peroxyde de manganèse. On l'introduit dans des matras de verre à fond plat, qui sont chauffés par un bain de sable et enterrés jusqu'au col (fig. 58). Le bain de sable est placé sous une hotte dont le tirage est énergique. On chauffe d'abord doucement, afin de chasser l'humidité; quand le mélange est desséché, on enlève une partie du sable pour laisser les matras couverts seulement à moitié, et l'on augmente le feu, qui doit toujours être conduit avec précaution.

La sublimation dure de huit à dix heures. Quand elle est terminée, on donne un coup de feu pour fondre le sublimé et donner de la cohérence à la masse. On laisse refroidir lentement les matras, et on les casse ensuite pour retirer le bichlorure qui s'est condensé dans leur partie froide.

Usages. — Le produit résultant de l'action de l'albumine sur le sublimé corrosif est complètement imputrescible, de là le principal usage du chlorure de mercure; il sert à conserver les objets d'histoire naturelle et d'anatomie. On l'emploie aussi en médecine, à très-petite dose.

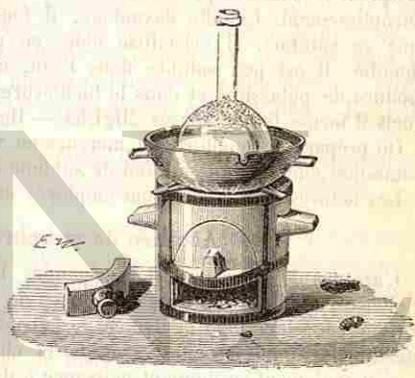


Fig. 58.

Iodures de mercure.

Protoiodure. Hg^2I . — C'est une poudre de couleur jaune-verdâtre, qui, sous l'influence de la lumière, se colore en brun, en se transformant en bi-iodure et mercure métallique. Le même doublement se produit sous l'action de la chaleur.

On prépare le protoiodure de mercure en versant de l'iodure de potassium dans la dissolution d'un sel de protoxyde de mercure. On peut encore l'obtenir en triturant ensemble 127 parties d'iode et 200 parties de mercure avec un peu d'alcool. La pâte verte qui se produit dans ce dernier cas doit être lavée avec de l'alcool bouillant.

Biiodure. HgI_2 . — Le biiodure de mercure est un corps d'un beau rouge à la température ordinaire, mais qui devient jaune lorsqu'on le chauffe, pour reprendre sa couleur primitive par le refroidissement. Chauffé davantage, il fond en un liquide brun puis se sublime. Il cristallise alors en prismes droits à base rhombe. Il est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'iodure de potassium et dans le bichlorure de mercure, avec lesquels il forme les composés $2HgI_2, KI - HgI_2, 2HgCl_2$.

On prépare le biiodure de mercure en versant de l'iodure de potassium dans une dissolution de sublimé corrosif.

Les iodures de mercure sont employés en médecine.

Azoture de mercure.

L'azoture de mercure est une poudre brune, qui détone avec violence par le choc et sous l'influence de la chaleur. L'acide sulfurique concentré peut également le faire détoner; le même acide étendu ainsi que les acides azotique et chlorhydrique le décomposent seulement en donnant naissance à des sels ammoniacaux et à des sels de mercure.

On obtient cet azoture en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec sur du bioxyde de mercure, obtenu par précipitation, d'abord à la température ordinaire, puis à la température de 130° environ. Comme l'azoture ainsi préparé renferme toujours un peu de bioxyde non décomposé, on le traite par l'acide azotique étendu qui dissout ce dernier, sans altérer l'azoture; il suffit alors de laver le produit, puis de le dessécher.

Cyanure de mercure. $HgCy$ ou HgC^2Az .

Équiv. = 126.

Le cyanure de mercure est un corps blanc, très-pesant, inodore; il cristallise en prismes à base carrée, qui sont tantôt opaques, tantôt transparents, et qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation; une température peu élevée le décompose en mer-

cure et en cyanogène : c'est ainsi qu'on obtient le cyanogène dans les laboratoires. Le cyanure de mercure est peu soluble dans l'alcool, mais se dissout facilement dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante; sa dissolution est neutre.

Il a la saveur des sels de mercure, et doit être considéré comme un poison très-violent.

Le mercure a une telle affinité pour le cyanogène, que l'oxyde de mercure décompose tous les cyanures, même celui de potassium; il se forme du cyanure de mercure et de la potasse.

La potasse bouillante présente la propriété curieuse de dissoudre le cyanure de mercure, sans le décomposer.

Les acides qui décomposent le cyanure de mercure sont les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulfhydrique; l'acide azotique le dissout sans l'altérer; l'acide sulfurique le transforme en une masse blanche et transparente, semblable à la colle d'amidon, de l'acide cyanhydrique se dégage et il se forme du sulfate de mercure.

Une dissolution bouillante de cyanure de mercure peut dissoudre de l'oxyde de mercure et former des combinaisons cristallisables de cyanure et d'oxyde, qui ont pour formules : $HgCy, HgO - HgCy, 3HgO$.

Le cyanure de mercure forme des combinaisons facilement cristallisables avec plusieurs chlorures, bromures et iodures.

Préparation. — Si l'on met de l'acide cyanhydrique en contact avec de l'oxyde de mercure, les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur, et forment de l'eau et du cyanure de mercure.

On prépare ordinairement le cyanure de mercure en faisant bouillir 2 parties de bleu de Prusse réduit en poudre fine, avec 1 partie de deutoxyde de mercure et 8 parties d'eau; on filtre la liqueur lorsqu'elle a pris une teinte brune et on l'évapore jusqu'à ce qu'elle cristallise : dans cette opération, le fer s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de mercure et cède son cyanogène au mercure. Comme la liqueur filtrée contient souvent du fer, on la fait digérer avec de l'oxyde de mercure qui précipite l'oxyde de fer. On filtre de nouveau la liqueur; et on la concentre jusqu'à ce qu'elle cristallise.

Le cyanure de mercure peut encore être obtenu en faisant bouillir 2 parties de cyanoferrure de potassium avec 15 parties d'eau et 3 parties de sulfate de deutoxyde de mercure; il se forme du sulfate de potasse, du cyanure de fer, et du cyanure de mercure qui cristallise par le refroidissement de la liqueur.

Sulfures de mercure.

Le soufre forme, avec le mercure, des composés qui correspondent aux oxydes et qui ont pour formules : Hg^2S et HgS .

Protosulfure. Hg_2S .

Équiv. = 216.

Le protosulfure de mercure, de même que le protoxyde de mercure, est très-peu stable; il se décompose avec une grande facilité en mercure métallique et en bisulfure; lorsqu'on l'examine à la loupe, on y reconnaît alors des globules de mercure. Cette décomposition se produit à la température de l'ébullition.

Ce corps est noir, insoluble dans l'eau. On le prépare en précipitant l'acétate de protoxyde de mercure par l'acide sulfhydrique; on doit le laver à l'eau froide et le dessécher à la température ordinaire, au-dessus de l'acide sulfurique.

Bisulfure. HgS .

Équiv. = 116.

Ce sulfure est appelé ordinairement *cinabre* quand il est en masses cristallines, et *vermillon* quand il est divisé.

Le deutosulfure de mercure existe sous deux états isomériques différents: il peut être rouge ou noir; dans les deux cas, il présente exactement la même composition.

Le cinabre est d'un rouge violacé quand il est en masse, et d'un rouge clair très-vif quand il est réduit en poudre impalpable. Sa densité est 8,1. La densité de sa vapeur est 5,4.

Il est insoluble dans l'eau; il se volatilise sans entrer en fusion à une température peu élevée.

Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se grille très-facilement, s'enflamme, dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs de mercure. Il est réduit par l'hydrogène et le charbon; il cède son soufre à un grand nombre de métaux, tels que le fer, le cuivre, l'antimoine, l'étain, le zinc, etc. Aussi l'emploie-t-on souvent dans les laboratoires comme agent de sulfuration.

Les acides l'attaquent difficilement: son meilleur dissolvant est l'eau régale.

Il est réduit par les alcalis et les carbonates alcalins, et dégage des vapeurs de mercure.

Plusieurs oxydes le décomposent sous l'influence de la chaleur, brûlent son soufre et régénèrent du mercure.

Préparation. — Le sulfure noir de mercure s'obtient en faisant arriver un courant d'air d'acide sulfhydrique en excès dans un sel de mercure au maximum.

Pour préparer le *cinabre*, on emploie le procédé suivant:

On commence par produire un corps noir qui porte le nom d'*éthiops minéral*, en chauffant à une température modérée 150

parties de soufre avec 950 parties de mercure; il est important de chauffer avec précaution, sinon le soufre et le mercure se combinerait vivement avec une sorte d'explosion.

Il suffit de soumettre ensuite l'éthiops minéral à la sublimation pour le transformer en cinabre.

Le cinabre sublimé, broyé avec de l'eau, et réduit en poudre très-fine, donne le *vermillon*.

Le vermillon qui vient de la Chine est remarquable par sa belle teinte. Ce corps ne paraît pas avoir été produit par la pulvérisation du cinabre, mais bien par voie humide, en faisant agir le soufre sur le mercure en présence d'une dissolution alcaline.

Pour préparer le vermillon par voie humide, on peut prendre 300 parties de mercure et 114 de soufre, les triturer d'abord à froid pendant deux ou trois heures, et ajouter ensuite à la masse 75 parties de potasse et 400 parties d'eau. Le mélange doit être maintenu à une température de 50° environ. Au bout de quelques heures, le précipité, qui était noir, prend une belle couleur rouge. Aussitôt qu'il a pris la teinte convenable, on le lave à grande eau (M. Brunner).

La théorie de cette opération n'est pas encore bien connue; on suppose qu'il se forme d'abord un sulfosel résultant de la combinaison du sulfure de mercure avec le sulfure de potassium, qui se décompose ensuite au contact de l'air en hyposulfite alcalin et en sulfure de mercure très-divisé.

On peut aussi admettre que le soufre forme avec la potasse un hyposulfite et un polysulfure qui, sous l'influence de la chaleur, cède au mercure une partie de son soufre pour produire directement le vermillon.

Lorsque le vermillon obtenu par la voie humide a été chauffé pendant trop longtemps avec de la potasse et du soufre, il perd sa belle couleur rouge et devient brun; mais alors il suffit de le faire bouillir dans l'eau pour le convertir de nouveau en un très-beau vermillon.

Le vermillon est souvent mêlé par fraude à du minium, du colcothar, de la brique pilée ou du sulfure d'arsenic. On constate la présence des trois premiers corps en chauffant le mélange au rouge; le sulfure de mercure seul se volatilise. Quant au sulfure d'arsenic, on le reconnaît à l'odeur alliée qu'il répand lorsqu'on le chauffe sur des charbons.

État naturel. — Le sulfure de mercure se rencontre dans la nature; c'est de ce minéral qu'on extrait le mercure.

Le sulfure de mercure naturel est tantôt d'un brun très-foncé, presque noir, tantôt d'un beau rouge. Il cristallise ordinairement en prismes hexagonaux. On le trouve aussi en masses amorphes. Il peut être transparent, translucide ou opaque.

Usages. — Le bisulfure de mercure est employé en peinture; il sert aussi à colorer la cire à cacheter.

Azotate de protoxyde de mercure. $AzO^3, Hg^2O + 2HO$.

Ce sel s'obtient en faisant agir à froid sur le mercure de l'acide azotique étendu; il se dépose en beaux cristaux prismatiques incolores.

Ces cristaux sont solubles dans l'acide azotique faible, mais peu solubles dans l'eau. Ils sont même décomposés lentement par l'eau; il se forme un sel basique jaune qui a pour formule $AzO^3, 2Hg^2O + HO$ (*turbith nitreux*).

Azotates de deutoxyde de mercure.

L'acide azotique peut se combiner avec le deutoxyde de mercure en plusieurs proportions.

Lorsqu'on fait agir sur du mercure un excès d'acide azotique à la température de l'ébullition, le métal se dissout et, par l'évaporation de la liqueur il se dépose des cristaux qui ont pour composition $AzO^3, 2HgO, + 2HO$. C'est un azotate bibasique. L'eau-mère, refroidie à -15° , abandonne des lamelles rhomboïdales d'azotate neutre, dont la formule est $AzO^3, HgO + 8HO$. Ce sel neutre, lorsqu'on le dissout dans l'eau et qu'on laisse la solution s'évaporer, dépose des aiguilles d'azotate basique dont la composition est la suivante: $AzO^3, 2HgO + 3HO$.

L'azotate basique précédemment obtenu ($AzO^3, 2HgO + 2HO$) est également décomposé par l'eau; de l'acide azotique se sépare et l'on obtient des azotates plus basiques. Si c'est de l'eau froide que l'on emploie, on isole un azotate tribasique $AzO^3, 3HgO + HO$; si c'est de l'eau bouillante, il se sépare une poudre rouge-brique qui est un azotate sexbasique $AzO^3, 6HgO$.

Sulfates de mercure.

L'acide sulfurique concentré attaque le mercure sous l'influence de la chaleur, dégage de l'acide sulfureux et forme, suivant la proportion du métal, un sel de protoxyde ou un sel de deutoxyde.

Sulfate de protoxyde de mercure. SO^3, Hg^2O .

Équiv. = 248.

On prépare ce sel en chauffant le mercure en grand excès avec l'acide sulfurique; comme ce sel est très-peu soluble, on peut encore l'obtenir en versant de l'acide sulfurique dans de l'azotate de protoxyde de mercure.

Ce sel exige, pour se dissoudre, 500 parties d'eau froide et 300 parties d'eau bouillante. Il cristallise en prismes blancs volumineux.

Il est employé pour la préparation du calomel; on l'utilise également dans les piles Marié-Davy.

Sulfate de deutoxyde de mercure. SO^3, HgO .

Équiv. = 148.

Ce sel se prépare en faisant bouillir 5 parties d'acide sulfurique avec 4 parties de mercure, et en évaporant la liqueur jusqu'à ce que la plus grande partie de l'excès d'acide soit dégagée.

Le sulfate de deutoxyde de mercure est très-soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles blanches qui attirent l'humidité; il est décomposé par un grand excès d'eau froide, et donne naissance à un sel jaune tribasique insoluble qui a pour formule $SO^3, 3HgO$, et que l'on nommait autrefois *turbith minéral*. La liqueur contient un sel très-acide qu'on peut faire cristalliser en l'évaporant.

Le sulfate neutre de bioxyde de mercure, SO^3, HgO , traité par un excès d'ammoniaque caustique, produit une poudre blanche, légère (*turbith ammoniacal*), qui est formée de 1 équivalent d'amidure de mercure et de 1 équivalent de sulfate tribasique de mercure $SO^3, 3HgO, HgAzH^2$: ce corps est le sulfate de la base ammonio-mercurique.

Fulminate de mercure (poudre d'Howard).

Ce sel est le produit principal de l'action de l'alcool sur l'azotate acide de mercure.

Pour préparer le fulminate de mercure, on fait dissoudre 1 partie de mercure dans 12 parties d'acide azotique à 38 ou 40° Baumé, et l'on ajoute peu à peu à la dissolution 41 parties d'alcool à 85 ou 88° centésimaux. On entretient le mélange à l'ébullition, dont on modère la vivacité, en ajoutant de temps en temps une petite quantité d'alcool mis en réserve. Quand la dissolution commence à se troubler et à dégager d'abondantes vapeurs blanches, on cesse de chauffer et l'on abandonne la liqueur à elle-même.

On obtient par le refroidissement de petits cristaux d'un blanc jaunâtre, solubles dans 130 parties d'eau bouillante. Ces cristaux sont ordinairement employés dans cet état pour faire des amorces fulminantes; mais on peut obtenir le fulminate de mercure en belles aiguilles incolores en dissolvant le produit dans l'eau bouillante et abandonnant de nouveau la dissolution à elle-même. Un kilogramme de mercure produit en fabrique 1000 à 1200 grammes de fulminate.

Pendant la réaction de l'azotate acide de mercure sur l'alcool, il se forme de l'acide carbonique, du bioxyde d'azote et de l'acide hypo-azotique, des éthers acétique, formique, azoteux, de l'aldéhyde, des acides formique, acétique, oxalique, etc.

L'opération se fait dans des cornues de verre, et les produits volatils qui contiennent une grande quantité d'alcool échappé à la réaction sont condensés avec soin. On peut les décomposer par de l'hydrate de chaux qui régénère de l'alcool qu'on fait rentrer dans la fabrication du fulminate de mercure; on peut aussi remplacer directement par ces produits une partie de l'alcool qui sert à décomposer la dissolution acide d'azotate de mercure.

Il est important d'observer les proportions données, car, avec un excès d'azotate de mercure, on n'obtient qu'un précipité caséux d'oxalate de mercure.

Le fulminate de mercure est inodore, d'une saveur styptique et métallique; il est sans action sur les réactifs colorés. Frotté légèrement contre un corps dur, il détone avec violence; aussi ne doit-on le toucher qu'avec des cartes ou des baguettes de bois. Humecté avec 5 parties d'eau, il détone encore par le choc du fer contre le fer, mais la partie frappée détone seule et sans flamme.

Le fulminate de mercure est une des poudres les plus brisantes que l'on connaît. Les armes les plus solides ne pourraient résister à son action; elles seraient toutes brisées ou mises hors de service au bout de peu de temps.

Si l'on place l'une contre l'autre sur du papier, ou même l'une sur l'autre, une trainée de fulminate de mercure et une trainée de poudre à tirer, et qu'on mette le feu au fulminate, la poudre à tirer sera dispersée et on la retrouvera presque en entier. Si l'on met, au contraire, le feu à la poudre à tirer, dès que l'inflammation sera parvenue au fulminate, ce corps dispersera instantanément le reste de la poudre avant que l'inflammation ait pu l'atteindre. Ces observations démontrent que la combustion du fulminate de mercure est plus rapide que celle de la poudre. Un mélange intime de fulminate et de pulvérin brûle, au contraire, en totalité (Gay-Lussac, Aubert et Pélissier).

Le fulminate de mercure est employé en grande quantité pour la fabrication des amorces ou capsules fulminantes.

Pour faire ces capsules, on commence par laver avec soin le fulminate, et on le broie lorsqu'il est encore mêlé avec un excès d'eau; on le passe à travers un tamis pour le séparer des corps étrangers qu'il pourrait contenir accidentellement. On le laisse ensuite égoutter, et, quand il ne contient plus que 20 pour 100 d'eau environ, on le mêle avec les 2/5 de son poids de nitre ou de pulvérin, en broyant ce mélange sur une table de marbre avec une molette de bois de gaïac.

L'addition du salpêtre présente plusieurs avantages incontestables. Elle augmente la flamme de l'amorce et empêche la combustion d'être instantanée: elle atténue la violence de l'explosion du fulminate, qui briserait rapidement les chemi-

nées des fusils; en outre, la présence du nitre ou du pulvérin diminue le danger du grenage ou du séchage de la poudre fulminante.

On introduit le mélange fulminant dans les capsules de cuivre, au moyen de dispositions ingénieuses qui permettent de charger à la fois un nombre considérable de capsules.

Les capsules sont ensuite recouvertes d'une mince couche de vernis qui les préserve de l'humidité.

Les capsules au fulminant de mercure, généralement employées aujourd'hui, doivent être préférées, surtout pour la conservation des armes, à celles qui sont faites avec un mélange de chlorate de potasse, de soufre et de charbon. Ces dernières crassent beaucoup les armes et corrodent le fer.

On a considéré pendant longtemps l'acide fulminique comme un isomère de l'acide cyanique et, par suite, les fulminates comme des isomères des cyanates. Il résulte des recherches de M. Chichkoff que la constitution de cet acide est beaucoup plus complexe et que l'acide hypoazotique entre dans la composition de sa molécule, ce qui rend compte dès lors de ses propriétés explosives.

Métallurgie du mercure.

Le mercure se rencontre quelquefois à l'état natif, disséminé en petits globules dans des couches de bitume, mais son principal minéral est le mercure sulfuré (*cinabre*). On le trouve surtout dans les grès, les schistes argilo-bitumineux, les calcaires compactes superposés au terrain houiller appartenant principalement au terrain jurassique.

La métallurgie du mercure est très-simple: elle consiste à soumettre le sulfure de mercure à un grillage, qui transforme le soufre en acide sulfureux et qui isole le mercure:



À Idria et à Almaden, on applique cette méthode; la seule différence que présentent les deux exploitations consiste dans la forme des appareils où le métal se condense.

La figure 59 représente l'appareil que l'on emploie à Almaden pour l'extraction du mercure. Le minéral est placé en AB et soumis au grillage qui transforme le sulfure de mercure en acide sulfureux et en mercure: les vapeurs du mercure se condensent dans une série d'allonges de terre *abc* appelées *aludels*, emboîtées les unes dans les autres. Le mercure condensé dans les *aludels* se réunit dans une rigole, d'où il coule dans un réservoir. Quant aux vapeurs non condensées, elles passent dans une chambre C, où

elles descendent jusque près du sol à la surface d'une cuve *d* pleine d'eau. L'acide sulfureux s'échappe par une cheminée d'appel.

A Idria, le minéral est décomposé par le grillage comme à



Fig. 59.

Almaden; mais les appareils de condensation sont mieux disposés. Le minéral est placé, suivant sa grosseur, sur plusieurs soles placées au-dessus du foyer *aa bb*, et la poussière est mise dans des tets à la partie la plus élevée; les vapeurs de mercure se condensent dans une série de chambres de condensation *C*, dont

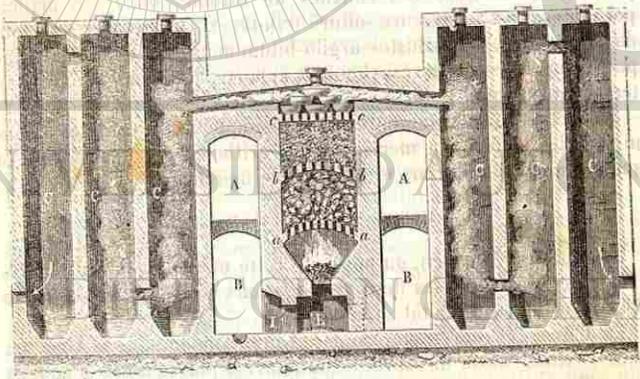


Fig. 60.

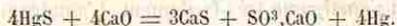
l'air est continuellement refroidi par un courant d'eau froide (fig. 60).

Les mines d'Almaden, en Espagne, et d'Idria, en Carniole, sont les plus importantes : la Hongrie, la Transylvanie, le duché des

Deux-Ponts, possèdent aussi des mines de mercure; on exploite également le mercure en Chine, au Japon, au Pérou et dans l'Amérique septentrionale, en Californie.

Dans le *duché des Deux-Ponts*, où le sulfure de mercure est mêlé de calcaire, on chauffe le minéral avec sa gangue dans des cornues de terre, munies d'allonges et placées les unes à côté des autres dans le même fourneau.

Le sulfure de mercure est décomposé par la chaux, et donne du mercure en même temps que du sulfure de calcium et du sulfate de chaux :



AMALGAMES.

Le mercure forme, avec un grand nombre de métaux, des composés auxquels on donne le nom d'*amalgames*.

Les amalgames sont liquides lorsque le mercure est en grand excès, et solides lorsque le métal allié prédomine. Ils peuvent cristalliser et forment des combinaisons à proportions constantes. Quand on presse dans un nouet formé d'une peau de chamois un amalgame rendu liquide par un excès de mercure, le mercure excédant passe à travers la peau et il reste dans le nouet une combinaison définie du métal avec le mercure.

Tous les amalgames sont décomposés par la chaleur; quand on les chauffe, le mercure se volatilise.

Le mercure s'allie facilement avec le potassium et le sodium, et donne des amalgames qui décomposent l'eau. La combinaison s'effectue avec une telle énergie, que la masse devient incandescente.

Pour certains métaux dont l'union avec le mercure ne saurait s'effectuer directement, on a recours à l'amalgame de potassium, que l'on traite par une dissolution neutre du métal à amalgamer.

Amalgames d'étain.

L'amalgame formé de 1 partie d'étain et de 10 parties de mercure est liquide, mais moins coulant que le mercure. Celui qui contient 1 partie d'étain et 3 parties de mercure est mou et cristallise facilement; l'amalgame formé de parties égales de mercure et d'étain est solide. On observe, en général, une contraction dans la combinaison de l'étain avec le mercure, excepté dans l'amalgame qui est formé de 1 partie d'étain et de 2 parties de mercure.

Les amalgames d'étain sont brillants et ne s'altèrent pas à l'air; ils servent à passer les glaces au *tain*.

Pour faire cette opération, on étend une feuille d'étain sur une

table horizontale; on verse du mercure sur toute l'étendue de cette feuille, de manière à former une couche de 1 centimètre d'épaisseur. On glisse alors une glace de manière à couper cette couche en deux, ce qui empêche l'interposition des bulles d'air; on charge la glace de poids, l'excès de mercure s'écoule, et, au bout de quelques jours, la surface du verre s'est recouverte d'une pellicule adhérente d'un amalgame qui contient environ 4 parties d'étain et 1 de mercure.

Amalgames de bismuth et de cuivre.

Le bismuth s'amalgame très-facilement. L'amalgame formé de 1 partie de bismuth et de 4 parties de mercure, présente la propriété curieuse d'adhérer fortement aux corps avec lesquels on le met en contact. Lorsqu'on verse cet amalgame dans un ballon bien sec et un peu chaud, et qu'on le promène sur toute la surface du vase, on produit un étamage qui est souvent très-beau.

Le cuivre forme un amalgame que les dentistes ont employé comme mastic pour les dents. Cet amalgame possède des propriétés remarquables: chauffé à une température voisine de l'ébullition du mercure, il se gonfle et se recouvre de mercure; mais, broyé dans un mortier, il se ramollit et peut être pétri entre les doigts, même longtemps après son refroidissement. Au bout d'un certain temps, il devient très-dur et possède une texture cristalline à grain fin.

On le prépare en dissolvant du mercure dans l'acide sulfurique, et en triturant le sulfate obtenu avec du cuivre en poudre et de l'eau à 65°.

ARGENT.

Équiv. = 108.

L'argent est de tous les métaux le plus blanc, et celui qui peut prendre le plus beau poli. Lorsqu'il a été précipité d'une dissolution par un autre métal, il se présente sous la forme d'une éponge blanche, composée de grains cristallins qui s'agrègent par la pression et le martelage. Lorsqu'on le fond et qu'on le laisse refroidir lentement, il cristallise en octaèdres volumineux ou en cubes.

L'argent n'a ni odeur ni saveur. Il est un peu plus dur que l'or et plus mou que le cuivre; en l'alliant avec une petite quantité de cuivre, on lui donne de la dureté; après l'or, c'est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux.

Il occupe le quatrième rang parmi les métaux pour la ténacité: un fil de 2 millimètres de diamètre exige un poids de 85 kilogrammes pour se rompre. Il est un peu moins lourd que le plomb;

sa densité est égale à 10,2743; cette densité augmente par l'écrasement et peut s'élever à 10,544.

L'argent entre en fusion à une température qui correspond à peu près à 1000° centigr.; il est peu volatil; sa volatilité augmente considérablement en présence d'un courant de gaz. L'argent se vaporise rapidement sous l'influence de la chaleur produite à l'aide d'une forte lentille ou d'un chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

Dans les ateliers d'affinage des métaux précieux, où l'on fond chaque jour de grandes masses d'argent, on évite les pertes considérables qui résulteraient de la volatilisation et de l'entraînement mécanique de ce métal en faisant communiquer les fourneaux de fusion avec des conduits en maçonnerie de 25 à 30 mètres de longueur, qui débouchent, avant de s'engager dans la cheminée de l'usine, dans de grandes chambres, d'où l'on retire de temps en temps les poussières argentifères.

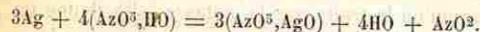
L'argent ne s'oxyde ni dans l'air sec ni dans l'air humide; il ne se ternit à l'air que sous l'influence des vapeurs sulfureuses.

L'argent pur, maintenu en fusion pendant quelque temps, a la propriété de dissoudre une certaine quantité d'oxygène et de l'abandonner en se solidifiant (M. Lucas). La quantité d'oxygène absorbé peut être de vingt-deux fois le volume de l'argent; la présence d'une petite quantité de cuivre fait perdre à l'argent la propriété d'absorber l'oxygène. L'argent ne dissout pas de traces d'azote (Gay-Lussac).

Lorsqu'on laisse refroidir à l'air l'argent qui a absorbé de l'oxygène, le gaz qui se dégage au moment de la solidification du métal, détermine souvent une projection d'argent qui se solidifie aussitôt en formant une sorte de végétation métallique: on dit alors que l'argent *roche*.

La dissolution de l'oxygène dans l'argent ne saurait être considérée comme résultant d'une véritable combinaison; il faudrait admettre, en effet, qu'une telle combinaison ne peut exister qu'au rouge, ce qui serait sans exemple en chimie; et, de plus, l'oxygène et l'argent s'y trouveraient unis dans des rapports bien différents de ceux qu'on observe dans des composés définis; car le calcul indique, dans l'argent fondu et saturé d'oxygène, à peine quelques millièmes en poids de ce gaz.

L'argent n'est attaqué que par un petit nombre d'acides. Son meilleur dissolvant est l'acide azotique qui produit de l'azotate d'argent et du deutoxyde d'azote pur:



L'acide sulfurique étendu n'attaque pas l'argent; mais l'acide

concentré le dissout en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide phosphorique ne l'attaque que par la voie sèche.

L'acide chlorhydrique n'agit sur l'argent qu'à sa surface, car il se forme un chlorure insoluble qui protège le reste du métal. L'acide iodhydrique en solution concentrée attaque l'argent en formant un iodure et dégageant de l'hydrogène.

L'acide sulfhydrique produit immédiatement à la surface du métal une couche noire de sulfure d'argent.

Les alcalins caustiques n'ont pas d'action sensible sur l'argent; c'est pourquoi on se sert de ce métal pour fabriquer les bassines dans lesquelles on concentre la potasse et la soude, et les creusets qui servent à l'attaque des silicates par ces bases.

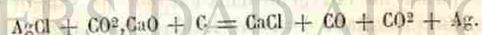
Le contact prolongé de l'argent et du sel marin en fusion donne lieu à une quantité notable de chlorure d'argent.

L'argent se dissout à chaud dans le sulfate de sesquioxyde de fer, en ramenant ce sel à l'état de sulfate de protoxyde : $Ag + 3SO^3, Fe^2O^3 = SO^3, AgO + 2(SO^3, FeO)$. Lorsque la dissolution se refroidit, l'argent se précipite en petits cristaux brillants, et le sulfate de sesquioxyde de fer se régénère (Wöhler).

L'argent se combine directement avec le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic.

Le chlore n'est absorbé que lentement par l'argent. Ce métal se combine directement, même à froid, avec le brome et l'iode.

Pour préparer de l'argent pur, on dissout l'argent monétaire ou de coupelle dans l'acide azotique, et l'on précipite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique. On lave et on dessèche le chlorure d'argent; on en fond 100 parties avec 70,4 de craie et 4,2 de charbon, dans un creuset de terre que l'on chauffe au rouge vif. L'argent se rassemble en culot au fond du creuset; il est recouvert par du chlorure de calcium, dont on le sépare facilement en brisant le creuset :



L'argent forme, avec l'oxygène, les oxydes suivants :

Sous-oxyde d'argent.....	Ag ² O
Protoxyde d'argent.....	AgO
Peroxyde d'argent.....	AgO ² .

Sous-oxyde d'argent. Ag²O.

Cet oxyde a été obtenu en faisant passer un courant d'hydrogène sur du citrate d'argent chauffé à 100° : il se forme de l'eau et du citrate de sous-oxyde d'argent. La dissolution de ce sel est brune; lorsqu'on la traite par la potasse, elle donne un précipité noir de sous-oxyde d'argent.

Ce sous-oxyde est très-peu stable; une faible chaleur le décom-

pose en oxygène et en argent métallique; il forme avec l'acide chlorhydrique un chlorure brun (Ag²Cl). Les autres acides ne se combinent pas avec le sous-oxyde d'argent, et le dédoublent en protoxyde qui se dissout et en argent métallique.

L'ammoniaque le décompose facilement.

Protoxyde d'argent. AgO.

Équiv. = 116.

Le protoxyde d'argent se prépare en traitant de l'azotate d'argent par de la potasse en excès ou par de l'eau de baryte. Il se précipite une poudre d'un gris olivâtre qui, par une dessiccation à 60°, prend une teinte d'un brun foncé.

La teinte jaune que présente l'oxyde d'argent au moment de sa précipitation, semble indiquer qu'il existe un hydrate de cet oxyde; mais cet hydrate est très-instable, et se décompose même pendant les lavages ou par une dessiccation à + 60°.

L'oxyde d'argent est une base puissante qui sature complètement les acides les plus énergiques : ainsi l'azotate d'argent est neutre aux réactifs colorés. Il est légèrement soluble dans l'eau pure; cette dissolution possède une réaction alcaline, elle verdit le sirop de violettes et ramène au bleu le papier rouge de tournesol.

L'oxyde d'argent est complètement insoluble dans la potasse et dans la soude. Il se dissout dans les flux vitreux et les colore en jaune.

Une faible chaleur lui fait perdre tout son oxygène, et le transforme en argent métallique.

L'oxyde d'argent se décompose également sous l'influence de la lumière.

L'oxyde d'argent peut s'unir à l'oxyde de plomb; quand on verse de la potasse caustique dans une dissolution d'un sel d'argent préalablement mêlée avec un excès d'un sel de plomb, il se forme un précipité jaune, AgO, 2PbO, qui est indécomposable par la potasse.

L'ammoniaque forme, avec l'oxyde d'argent, un corps très-fulminant, qui a été découvert par Berthollet, et qui est connu sous le nom d'*argent fulminant*. On prépare l'argent fulminant en dissolvant dans l'ammoniaque le protoxyde d'argent, et abandonnant la solution à l'évaporation spontanée. Il se dépose une poudre noire qui, même lorsqu'elle est humide, détone avec violence quand on la frotte avec un corps dur. L'argent fulminant sec détone par le contact d'une barbe de plume.

La composition de cette substance n'est pas bien établie; toutefois on la considère comme un azoture d'argent.

Peroxyde d'argent. AgO².

Cet oxyde a été découvert par Ritter en décomposant

pile une dissolution très-étendue d'azotate d'argent; il se dépose sur le conducteur positif de la pile, sous forme d'aiguilles prismatiques d'un gris noir et d'un éclat métallique, dont la longueur atteint souvent 7 à 8 millimètres.

Le peroxyde d'argent est insoluble dans l'eau; il se décompose à 150°.

L'ammoniaque le décompose en produisant une vive effervescence due à un dégagement d'azote; il se forme de l'eau, et le bi-oxyde d'argent est ramené à l'état de protoxyde.

Caractères distinctifs des sels d'argent.

Le peroxyde d'argent, AgO^2 , ne s'unit pas aux acides et se décompose sous leur influence en protoxyde et en oxygène; le sous-oxyde ne paraît former de combinaisons salines qu'avec certains acides organiques: ces sels sont peu connus, très-instables, et présentent la plus grande tendance à se décomposer en argent métallique et en sels de protoxyde.

Les sels de protoxyde d'argent sont incolores, quand ils sont formés par un acide qui n'est pas coloré; ils ont une saveur acide, astringente et métallique; ils sont vénéneux; la lumière les noircit en les réduisant en partie. Ils se décomposent en général sous l'influence de la chaleur. Plusieurs de ces sels sont neutres aux réactifs colorés.

On reconnaît les sels d'argent aux propriétés suivantes:

Potasse. — Précipité brun clair d'oxyde d'argent, insoluble dans un excès de potasse, mais soluble dans l'ammoniaque.

Ammoniaque. — Ce réactif, employé en petite quantité, forme un précipité d'oxyde d'argent qui se dissout dans un excès d'ammoniaque; ce précipité ne se forme pas dans une dissolution acide.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate d'argent, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque.

Phosphate de soude. — Précipité jaune de phosphate d'argent, très-soluble dans l'acide nitrique.

Acide oxalique. — Précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Cyanoferride de potassium. — Précipité rouge-brun.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide chlorhydrique ou chlorures. — Précipité blanc cailleboté, insoluble dans l'eau et les acides, se rassemblant aisément en grumeaux par l'agitation, très-soluble dans l'ammoniaque, les hyposulfites et les sulfites; ce précipité prend une teinte violacée à la lumière et finit par devenir noir. La présence d'une trace de

protochlorure de mercure suffit pour lui ôter la propriété de se colorer à la lumière.

Iodure de potassium. — Précipité blanc, légèrement jaunâtre, à peine soluble dans l'ammoniaque, un peu soluble dans un excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité rouge-brun, très-soluble dans l'ammoniaque.

Sulfate de protoxyde de fer. — Précipité blanc d'argent métallique.

Protochlorure d'étain. — Précipité de chlorure d'argent, qui, sous l'influence d'un excès de réactif, se transforme en argent métallique.

Zinc. — Précipité d'argent métallique.

Hyposulfite de soude. — Précipité très-soluble dans un excès de réactif. L'hyposulfite de soude dissout également avec facilité le chlorure d'argent et la plupart des composés d'argent insolubles dans l'eau. Il est à remarquer qu'un excès d'hyposulfite de soude soustrait complètement l'argent à l'action de presque tous les réactifs; cependant ces solutions donnent du sulfure d'argent avec les sulfures alcalins.

Les sels d'argent sont précipités par l'acide chlorhydrique et les chlorures, même en présence des matières organiques. Ce caractère est le plus sensible de tous.

Au chalumeau, les sels d'argent se réduisent très-prompement en argent métallique, lorsqu'on les a mélangés avec de la soude.

Chlorure d'argent. AgCl .

Équiv. = 143,5.

Ce corps, obtenu par voie humide, est cailleboté et très-dense; lorsqu'il se trouve en suspension dans l'eau, il se rassemble, par l'agitation ou par l'action de la chaleur, en une masse floconneuse de la plus grande blancheur: il s'altère rapidement à la lumière directe du soleil et même à la lumière diffuse, brunit et dégage du chlore; de l'argent métallique est mis en liberté.

Le chlorure d'argent entre en fusion à la température de 260°; il donne un liquide jaune qui se prend par le refroidissement en une masse transparente, présentant l'aspect et la consistance de la corne, que l'on peut couper au couteau et que les anciens chimistes nommaient *lune cornée*. Au rouge, il émet des vapeurs sensibles. Il est indécomposable par la chaleur.

Il n'est décomposé sous l'influence de la chaleur ni par l'oxygène, ni par le charbon. L'hydrogène le décompose au contraire avec facilité. Il se réduit encore très-facilement, lorsqu'on le chauffe avec un mélange de charbon et de carbonate alcalin.

pile une dissolution très-étendue d'azotate d'argent; il se dépose sur le conducteur positif de la pile, sous forme d'aiguilles prismatiques d'un gris noir et d'un éclat métallique, dont la longueur atteint souvent 7 à 8 millimètres.

Le peroxyde d'argent est insoluble dans l'eau; il se décompose à 150°.

L'ammoniaque le décompose en produisant une vive effervescence due à un dégagement d'azote; il se forme de l'eau, et le bi-oxyle d'argent est ramené à l'état de protoxyde.

Caractères distinctifs des sels d'argent.

Le peroxyde d'argent, AgO^2 , ne s'unit pas aux acides et se décompose sous leur influence en protoxyde et en oxygène; le sous-oxyle ne paraît former de combinaisons salines qu'avec certains acides organiques: ces sels sont peu connus, très-instables, et présentent la plus grande tendance à se décomposer en argent métallique et en sels de protoxyde.

Les sels de protoxyde d'argent sont incolores, quand ils sont formés par un acide qui n'est pas coloré; ils ont une saveur acide, astringente et métallique; ils sont vénéneux; la lumière les noircit en les réduisant en partie. Ils se décomposent en général sous l'influence de la chaleur. Plusieurs de ces sels sont neutres aux réactifs colorés.

On reconnaît les sels d'argent aux propriétés suivantes:

Potasse. — Précipité brun clair d'oxyde d'argent, insoluble dans un excès de potasse, mais soluble dans l'ammoniaque.

Ammoniaque. — Ce réactif, employé en petite quantité, forme un précipité d'oxyde d'argent qui se dissout dans un excès d'ammoniaque; ce précipité ne se forme pas dans une dissolution acide.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate d'argent, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque.

Phosphate de soude. — Précipité jaune de phosphate d'argent, très-soluble dans l'acide nitrique.

Acide oxalique. — Précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Cyanoferride de potassium. — Précipité rouge-brun.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide chlorhydrique ou chlorures. — Précipité blanc cailleboté, insoluble dans l'eau et les acides, se rassemblant aisément en grumeaux par l'agitation, très-soluble dans l'ammoniaque, les hyposulfites et les sulfites; ce précipité prend une teinte violacée à la lumière et finit par devenir noir. La présence d'une trace de

protochlorure de mercure suffit pour lui ôter la propriété de se colorer à la lumière.

Iodure de potassium. — Précipité blanc, légèrement jaunâtre, à peine soluble dans l'ammoniaque, un peu soluble dans un excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité rouge-brun, très-soluble dans l'ammoniaque.

Sulfate de protoxyde de fer. — Précipité blanc d'argent métallique.

Protochlorure d'étain. — Précipité de chlorure d'argent, qui, sous l'influence d'un excès de réactif, se transforme en argent métallique.

Zinc. — Précipité d'argent métallique.

Hyposulfite de soude. — Précipité très-soluble dans un excès de réactif. L'hyposulfite de soude dissout également avec facilité le chlorure d'argent et la plupart des composés d'argent insolubles dans l'eau. Il est à remarquer qu'un excès d'hyposulfite de soude soustrait complètement l'argent à l'action de presque tous les réactifs; cependant ces solutions donnent du sulfure d'argent avec les sulfures alcalins.

Les sels d'argent sont précipités par l'acide chlorhydrique et les chlorures, même en présence des matières organiques. Ce caractère est le plus sensible de tous.

Au chalumeau, les sels d'argent se réduisent très-prompement en argent métallique, lorsqu'on les a mélangés avec de la soude.

Chlorure d'argent. AgCl .

Équiv. = 143,5.

Ce corps, obtenu par voie humide, est cailleboté et très-dense; lorsqu'il se trouve en suspension dans l'eau, il se rassemble, par l'agitation ou par l'action de la chaleur, en une masse floconneuse de la plus grande blancheur: il s'altère rapidement à la lumière directe du soleil et même à la lumière diffuse, brunit et dégage du chlore; de l'argent métallique est mis en liberté.

Le chlorure d'argent entre en fusion à la température de 260°; il donne un liquide jaune qui se prend par le refroidissement en une masse transparente, présentant l'aspect et la consistance de la corne, que l'on peut couper au couteau et que les anciens chimistes nommaient *lune cornée*. Au rouge, il émet des vapeurs sensibles. Il est indécomposable par la chaleur.

Il n'est décomposé sous l'influence de la chaleur ni par l'oxygène, ni par le charbon. L'hydrogène le décompose au contraire avec facilité. Il se réduit encore très-facilement, lorsqu'on le chauffe avec un mélange de charbon et de carbonate alcalin.

Le fer, le zinc, l'étain, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le cuivre, etc., réduisent le chlorure d'argent par voie sèche. Le mercure le décompose incomplètement.

Le fer et le cuivre le réduisent, même quand il est sec et à la température ordinaire. La réaction est beaucoup plus rapide lorsqu'on humecte le chlorure d'argent avec une dissolution de sel marin.

Le chlorure d'argent est insoluble dans l'eau : aussi sert-il à reconnaître dans une liqueur des traces de chlorure ou de sels d'argent.

L'acide azotique ne le dissout pas sensiblement.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout en petite quantité ; il se dépose en cristaux octaédriques par l'évaporation de la liqueur.

La potasse et la soude caustique sont sans action à froid sur le chlorure d'argent ; mais, à la température de l'ébullition, la décomposition du chlorure d'argent a lieu en quelques instants ; il se produit de l'oxyde d'argent et un chlorure alcalin qui reste en dissolution : du sucre ajouté à ce mélange réduit rapidement l'oxyde d'argent. Cette réaction permet de préparer de l'argent pur. (M. Levol.)

Les alcalis et les carbonates alcalins et terreux décomposent le chlorure d'argent par la voie sèche, et en séparent entièrement l'argent.

Dans les laboratoires, le chlorure d'argent est ordinairement réduit par un mélange de craie et de charbon. On emploie 100 parties de chlorure d'argent supposé sec, 70 parties de craie et 4 parties de charbon.

Le chlorure d'argent est très-soluble dans l'ammoniaque, même lorsqu'il a été fondu ; la dissolution est incolore ; lorsqu'on la laisse exposée à l'air, l'ammoniaque s'en dégage peu à peu, et le chlorure d'argent se dépose sous la forme de petits cristaux octaédriques ; si l'on évapore la dissolution à une douce chaleur, on obtient du chlorure d'argent en écailles nacrées, qui ressemble à certaines variétés de chlorure d'argent natif.

En saturant par un acide la dissolution de chlorure d'argent dans l'ammoniaque, le chlorure d'argent se dépose ; l'argent est précipité de cette dissolution par plusieurs métaux, tels que le cuivre, le mercure, etc.

Le chlorure d'argent est très-soluble dans l'hyposulfite de soude ; cette propriété est utilisée en photographie.

Le chlorure d'argent sec se combine avec le gaz ammoniac. A 0°, on obtient le composé $3\text{AzH}^3, \text{AgCl}$, à 25°, $3\text{AzH}^3, 2\text{AgCl}$. On s'est servi de ces composés, comme nous l'avons vu, pour déterminer la liquéfaction du gaz ammoniac.

Le chlorure d'argent, étant insoluble, se prépare en versant de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium dans une dissolution d'azotate d'argent.

Le chlorure d'argent existe dans la nature. Son éclat est diamantaire ; il est ordinairement translucide. Il est flexible, malléable et tendre. On le trouve cristallisé en cubes dont la densité est égale à 5,552.

Bromure, iodure et cyanure d'argent.

Le bromure d'argent est semblable au chlorure mais un peu jaunâtre : il est moins soluble dans l'ammoniaque que ce dernier, mais soluble dans l'hyposulfite de soude. On l'obtient par l'action d'un bromure alcalin sur l'azotate d'argent. Sa composition est AgBr .

L'iodure d'argent est blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, qui ne fait que le blanchir, soluble dans l'hyposulfite de soude et dans l'iodure de potassium. On le prépare en versant un iodure alcalin dans de l'azotate d'argent, ou en faisant agir de l'acide iodhydrique sur de l'argent. Sa composition est AgI . Ces deux corps sont employés en photographie. Ils existent dans la nature et constituent des minerais d'argent.

Le cyanure d'argent est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les cyanures alcalins. La chaleur le décompose en argent et en cyanogène. On l'obtient en précipitant une solution d'azotate d'argent par l'acide cyanhydrique.

Sulfure d'argent. Ag_2S .

Équiv. = 124.

Le sulfure d'argent se présente tantôt en poussière ou en masses amorphes ternes et d'un gris de plomb, tantôt en cubes ou en octaédres d'un éclat métallique et d'une densité égale à 7,2. Il est plus fusible que l'argent, assez mou pour se laisser entamer par l'ongle, et assez malléable pour recevoir une empreinte sous le balancier. On a pu frapper des médailles avec du sulfure d'argent.

Par le grillage, le sulfure d'argent donne de l'acide sulfureux et de l'argent métallique. L'hydrogène et la plupart des métaux le réduisent à une température peu élevée ; cette réduction est surtout facile avec le zinc, le fer, le plomb et le cuivre.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant transforme le sulfure d'argent en chlorure d'argent, et en acide sulfhydrique. L'acide azotique ne l'attaque qu'avec beaucoup de lenteur. L'acide sulfurique concentré le décompose, au contraire, avec rapidité en produisant de l'acide sulfureux et du sulfate d'argent.

Le sulfure d'argent s'unit par voie sèche à un grand nombre de sulfures métalliques.

Le bichlorure de cuivre et le sel marin le changent en chlo-

rure d'argent; il se transforme également en chlorure lorsqu'on le laisse exposé à l'air, après l'avoir mélangé avec des pyrites de fer, du sulfate de cuivre et du sel marin. Ces observations sont importantes pour la métallurgie de l'argent.

Le soufre ayant une grande affinité pour l'argent, le sulfure d'argent se forme dans un grand nombre de circonstances.

Le soufre et l'argent se combinent directement sous l'influence de la chaleur et donnent un composé cristallisable.

On peut obtenir encore le sulfure d'argent, en décomposant un sel d'argent par l'acide sulfhydrique. Dans ce cas, il se présente sous la forme d'une poudre noire complètement amorphe.

Les émanations d'acide sulfhydrique ou de sulfhydrate d'ammoniaque altèrent l'argent, le noircissent et produisent à sa surface une couche de sulfure d'argent. Tout le monde sait que des vases d'argent dans lesquels on chauffe des œufs se colorent en noir; cette altération superficielle de l'argent est due à la formation d'une petite quantité de sulfure d'argent; le soufre provient de la matière albumineuse de l'œuf.

L'argent noirci par une couche de sulfure reprend sa belle couleur blanche quand on le chauffe avec une dissolution de permanganate de potasse.

État naturel. — Le sulfure d'argent est assez abondant dans la nature et constitue le principal minéral d'argent. Il forme quelquefois des filons puissants dans les terrains primitifs et intermédiaires et dans les premiers dépôts secondaires.

Le sulfure d'argent s'unit à plusieurs sulfures métalliques, et notamment aux sulfures d'arsenic et d'antimoine. La nature nous offre plusieurs de ces sulfures à l'état cristallisé : tels sont : l'argent antimoniosulfuré ($3\text{AgS}, \text{SbS}^2$); l'argent arséniosulfuré ($3\text{AgS}, \text{AsS}^3$).

Azotate d'argent. AzO^5, AgO .

Équiv. = 170.

Propriétés. — L'azotate d'argent est le sel d'argent le plus important et le mieux connu. Il cristallise en prismes droits à base rhombe, incolores, transparents et inaltérables à l'air. Ses cristaux sont anhydres; il est soluble dans son poids d'eau froide et dans la moitié de son poids d'eau bouillante; l'alcool en dissout le quart de son poids à chaud, et le dixième seulement à froid. La lumière ne paraît le décomposer qu'en présence des matières organiques; il corrode la peau et y forme des taches d'un noir violacé que le cyanure de potassium fait disparaître.

L'azotate d'argent pur est sans action sur le papier bleu de tournesol; il ne le rougit qu'autant qu'il contient de l'acide azo-

tique libre; il fond au-dessous du rouge sombre sans se décomposer, et forme, par le refroidissement, une masse cristalline désignée sous le nom de *Pierre infernale*, qui est souvent employée comme caustique en chirurgie; la pierre infernale est blanche lorsqu'elle est pure, mais elle est souvent noire à sa surface, et quelquefois même dans toute sa masse, ce qui est dû à la présence d'une petite quantité d'argent réduit par le métal de la lingotière ou par des traces de matières organiques. Cette coloration peut provenir aussi du bioxyde de cuivre résultant de la décomposition, par la chaleur, de l'azotate de cuivre que contient souvent l'azotate d'argent.

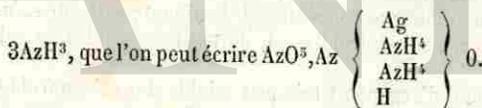
Sous l'influence d'une température rouge, l'azotate d'argent se décompose d'abord en azotite et ensuite en argent métallique.

Le phosphore réduit à froid, et même dans l'obscurité, la dissolution d'azotate d'argent.

Lorsqu'on imbibe un linge d'une dissolution d'azotate d'argent, ce sel en présence de la matière organique, est décomposé par la lumière, et il se fait un dépôt noir d'argent très-divisé.

On forme des caractères noirs, indélébiles, dont on se sert pour marquer le linge, en écrivant avec une dissolution faible d'azotate d'argent sur du linge recouvert d'empois rendu alcalin par une petite quantité de carbonate de soude.

L'azotate d'argent se combine avec l'ammoniaque liquide et produit des cristaux incolores, qui ont pour composition : AzO^5, AgO ,



Préparation. — L'azotate d'argent peut être obtenu en attaquant l'argent pur par l'acide azotique.

Pour préparer ce sel avec l'alliage monétaire qui contient $\frac{1}{10}$ de cuivre, on fait dissoudre une pièce de monnaie dans l'acide azotique; on évapore la liqueur à sec dans une capsule de porcelaine; on fond le résidu et on le maintient pendant quelque temps à une température un peu inférieure au rouge sombre. L'azotate de cuivre se décompose et laisse de l'oxyde de cuivre insoluble.

On reconnaît que tout l'azotate de cuivre a été décomposé, et qu'on peut arrêter la calcination, lorsque la masse fondue, qui d'abord était bleue, devient incolore en se séparant de l'oxyde noir de cuivre, et que d'ailleurs elle a cessé de dégager des vapeurs rutilantes. On doit aussi s'assurer qu'une petite quantité de matière enlevée de la masse avec une baguette de verre, dissoute dans une petite quantité d'eau et filtrée, ne bleuit pas avec l'ammoniaque.

L'azotate d'argent étant ainsi séparé de l'azotate de cuivre, on reprend la masse par l'eau, qui laisse l'oxyde de cuivre et dissout l'azotate d'argent pur.

On peut aussi préparer l'azotate d'argent pur en ajoutant, dans la dissolution bouillante d'une pièce de monnaie dans l'acide azotique, une certaine quantité d'oxyde d'argent qui précipite complètement l'oxyde de cuivre (Gay-Lussac).

L'oxyde d'argent qui sert à cette purification n'a pas besoin d'être pur; aussi emploie-t-on, pour le préparer, une partie de la même dissolution azotique de cuivre et d'argent qu'on traite par un excès de potasse.

Sulfate d'argent. SO_3AgO .

Équiv. = 156.

Le sulfate d'argent cristallise en prismes incolores, brillants, qui ont pour forme primitive le prisme rhomboïdal. L'eau bouillante en dissout environ la centième partie de son poids et en laisse déposer la plus grande partie en se refroidissant. Ce sel est assez soluble dans l'acide sulfurique concentré; l'eau le précipite de cette dissolution.

Le sulfate d'argent est très-difficilement réduit par la chaleur; il ne se décompose qu'à une température rouge. Calciné avec du charbon, il laisse un mélange d'argent et de sulfure d'argent.

On prépare ordinairement le sulfate d'argent en dissolvant l'argent dans l'acide sulfurique concentré et bouillant; cette dissolution laisse déposer, en se refroidissant, de petites aiguilles de sulfate d'argent.

Comme le sulfate d'argent est très-peu soluble dans l'eau froide, on peut aussi l'obtenir en décomposant une dissolution concentrée d'azotate d'argent par le sulfate de soude; il se forme un précipité blanc qu'on lave à l'eau froide.

Le sulfate d'argent se dissout à chaud dans l'ammoniaque: la dissolution laisse déposer, en se refroidissant, des cristaux incolores de sulfate d'argent biammoniacal: $\text{SO}_3\text{AgO}, 2\text{AzH}^3$ dont

on peut écrire la formule $\text{SO}_3\text{Az} \left\{ \begin{array}{l} \text{Ag} \\ \text{AzH}^3 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} 0$.

Métallurgie de l'argent.

Parmi les différentes exploitations qui produisent de l'argent, il faut distinguer celles dans lesquelles l'extraction de ce métal est accessoire, et celles qui ont spécialement pour but l'extraction de l'argent.

Les minerais dont le traitement fournit accessoirement de l'ar-

gent sont les sulfures de plomb argentifères et les cuivres pyriteux argentifères, on les nomme *minerais de plomb* ou de *cuivre argentifères*.

Traitement du plomb argentifère. — La galène argentifère ayant été traitée pour en extraire le plomb, comme nous l'avons indiqué en parlant de la métallurgie de ce métal, le plomb obtenu contient tout l'argent que renfermait le minerai. Pour extraire cet argent, le plomb est passé à la *coupeellation*. Cette opération repose sur la propriété que présente le plomb de s'oxyder à l'air à une température élevée en formant un oxyde fusible, la litharge, tandis que l'argent est inaltérable à l'air.

La coupeellation s'effectue dans une sorte de fourneau à réverbère (*fig. 61*) dont la sole présente la forme d'une calotte sphé-

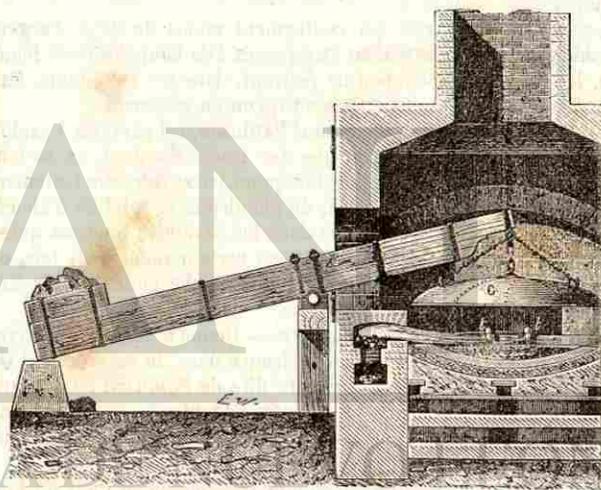


Fig. 61.

rique. Cette sole ou coupelette est formée de briques réfractaires, que l'on a recouvertes d'une couche de marne fortement tassée. Un couvercle mobile en tôle constitue la voûte du four. Le plomb étant fondu sur la sole du four, on fait arriver à la surface du bain un fort courant d'air par deux tuyères *tt*.

Le métal fondu affecte une forme convexe, ses bords s'isolant du fond de la coupelette et laissant un espace vide dans lequel se rend la litharge à mesure qu'elle se forme. Pour éviter que cette litharge recouvre le métal fondu et gêne l'oxydation, on la fait écouler constamment, et pour cela on entaille la sole en un de ses points jus-

qu'au niveau du plomb. On continue ainsi tant qu'il se orme de la litharge et à la fin l'argent reste seul sous forme d'un pain plus ou moins volumineux.

On est averti de la fin de l'opération par un phénomène particulier connu sous le nom d'*éclair*. Au moment où les dernières portions de plomb s'oxydent, elles ne forment au-dessus du métal qu'une mince pellicule de litharge qui, venant tout à coup à disparaître, laisse apercevoir la surface brillante de l'argent rendu incandescent par la chaleur dégagée pendant l'oxydation du plomb.

L'argent de coupelle ainsi obtenu contient encore 1/10 environ de plomb, on le raffine en lui faisant subir une nouvelle opération semblable dans une coupelle poreuse susceptible d'absorber les oxydes liquides; il ne retient plus guère alors que 1/100 de métaux étrangers.

Les plombs pauvres, qui contiennent moins de 0^{re},2 d'argent par kilogramme, ne sauraient être passés à la coupelle avec bénéfice, les frais de coupellation ne pouvant, dans ces conditions, être couverts par le produit de l'argent qu'on en retirerait.

Un métallurgiste anglais, nommé Pattinson, est parvenu à exploiter des plombs ne renfermant que des traces d'argent, en se fondant sur cette observation, que lorsqu'on laisse refroidir lentement des plombs argentifères fondus, du plomb pur se solidifie d'abord, tandis que l'argent se concentre dans les dernières portions qui se figent. En répétant cette opération un certain nombre de fois, on finit par obtenir un alliage suffisamment riche pour pouvoir être coupellé d'une manière avantageuse.

Traitement du cuivre argentifère. — Quand le minerai de cuivre est argentifère, tout l'argent se retrouve dans le *cuivre noir*. On l'en retire par la méthode suivante dite de *liquation*: On ajoute au cuivre fondu une certaine quantité de plomb, et on refroidit brusquement l'alliage coulé en disques, de manière à obtenir un mélange intime des trois métaux, cuivre, plomb et argent.

Ces disques sont ensuite réchauffés très-lentement dans un four spécial; dès que la température est assez élevée, le plomb s'en écoule, entraînant avec lui tout l'argent, tandis qu'il reste une carcasse de cuivre que l'on affine ensuite. Le plomb argentifère est traité comme ci-dessus.

Les véritables minerais d'argent sont le sulfure d'argent (*argyrose*), le sulfure double d'arsenic et d'argent, le sulfure double d'antimoine et d'argent.

L'argent se trouve encore à l'état natif, ainsi qu'à l'état de chlorure, de bromure et d'iodure d'argent.

Les mines d'argent les plus riches sont celles du Mexique, du Pérou et du Chili en Amérique et celles de Saxe et de Norvège en Europe.

Le traitement que l'on fait subir à ces minerais a pour but de transformer le sulfure d'argent en chlorure. On décompose ensuite ce chlorure, soit par le mercure qui forme avec le chlore un chlorure, et avec l'argent un amalgame d'où l'on retire ce métal par la distillation; soit à l'aide du fer qui s'empare du chlore et précipite l'argent. En agitant la masse avec du mercure, on obtient encore un amalgame comme précédemment.

La première méthode, qu'on pratique en Amérique, s'exécute toujours à froid, et la chloruration et l'amalgamation ont lieu simultanément.

Dans la seconde méthode, désignée sous le nom de méthode *saxonne* ou de *Freyberg*, on fait intervenir la chaleur; en outre la chloruration et l'amalgamation constituent deux opérations séparées.

1^o *Procédé de Freyberg.* — Le minerai exploité est assez pauvre;

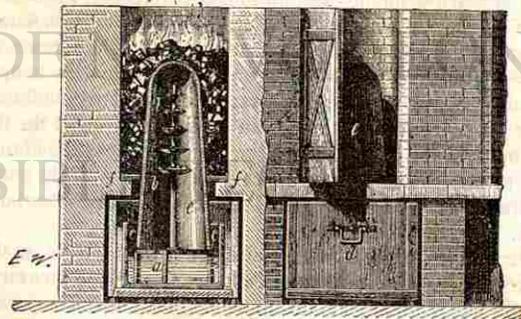
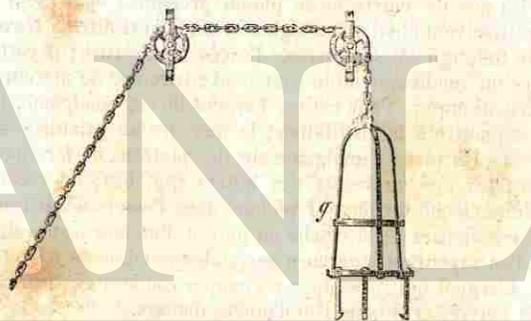


Fig. 62.

il contient du sulfure d'argent disséminé dans une grande quantité de pyrite de fer, d'autres sulfures, et une gangue saline ou ter-

reuse; il ne contient guère que 2 à 3 millièmes d'argent. On mêle le minerai avec 1/10 de son poids de sel marin, et l'on soumet le mélange au grillage dans un four à réverbère; la plus grande partie de l'argent se convertit alors en chlorure, et il se forme en outre des sulfates de soude, de fer, de cuivre, etc., des chlorures de fer, de cuivre, etc. Le produit de ce grillage est pulvérisé, lavé et ensuite introduit avec de l'eau et du fer en petites lames dans des tonneaux qui peuvent tourner autour d'un axe horizontal. Pour 100 kilogrammes de matière, on ajoute 30 kilogrammes d'eau, et environ 6 kilogr. de fer. Quand les tonneaux ont tourné pendant une heure, on ajoute 50 kilogr. de mercure, et on fait tourner de nouveau pendant 16 heures.

Le fer introduit dans les tonneaux avec le minerai grillé a pour but de réduire le chlorure d'argent à l'état d'argent métallique très-divisé. Cet argent se dissout au fur et à mesure dans le mercure. Un peu de cuivre et de plomb précipités également par le fer s'y dissolvent aussi. L'amalgame recueilli est filtré à travers des sacs de toile qui laissent passer l'excès de mercure; il reste dans les sacs un amalgame solide contenant environ 82 de mercure pour 18 d'argent impur. Pour retirer l'argent de cet amalgame, il suffit de le soumettre à la distillation; le mercure se volatilise et l'argent reste. On place l'amalgame sur des plateaux de fer circulaires disposés les uns au-dessus des autres (fig. 62); on recouvre le tout d'une cloche de fer qui plonge dans l'eau; on fait rougir les parois extérieures de la cloche au moyen d'un fourneau qui les entoure. Les vapeurs de mercure se condensent dans la cuve remplie d'eau. L'argent qui reste dans les coupes contient environ 28 pour 100 de cuivre, et 3 pour 100 d'autres métaux.

Cet argent est fondu dans un four à réverbère et soumis à l'action d'un courant d'air qui transforme la plupart des métaux étrangers en oxydes, lesquels sont absorbés par la sole poreuse du four.

Procédé américain. — Ce procédé s'exécute à la température ordinaire; et cela à cause de la rareté du combustible dans les localités où se trouvent les mines du Chili, du Pérou et du Mexique.

Le minerai est formé de sulfo-arséniure et de sulfo-antimoniure d'argent mêlé de chlorure d'argent et d'argent natif, la gangue est constituée par de la silice, de l'oxyde de fer et du carbonate de chaux.

On réduit le minerai en poudre fine, puis on le mêle avec 3 pour 100 de sel marin, et on l'amoncelle sur une aire circulaire, où on le fait piétiner par des mulets. Quand le mélange est bien homogène, on ajoute 1 pour 100 de pyrite cuivreuse grillée à l'air (*magistral*), consistant principalement en sulfate de cuivre, et on fait piétiner de nouveau. Le sulfate de cuivre se change en chlorure,



L'argent à l'état natif ramène ce chlorure à l'état de sous-chlorure,



le sous-chlorure de cuivre change le sulfure d'argent en chlorure,



puis le chlorure d'argent se dissout dans l'excès de sel marin.

On introduit alors du mercure, et l'on continue à en rajouter les jours suivants, jusqu'à ce que l'opération soit terminée, et elle dure plusieurs mois. Le mercure précipite l'argent de son chlorure, puis dissout ce métal. Enfin, on lave les boues et on distille l'amalgame obtenu.

Si les réactions se produisaient exactement comme nous venons de l'indiquer, l'extraction de 108 kilogrammes d'argent entraînerait la perte de 100 kilogrammes de mercure. En réalité cette perte est plus considérable; elle est en moyenne de 130 kilogrammes. Cela tient à ce qu'une partie du chlorure de cuivre est décomposée par le mercure, qui passe à l'état de chlorure de mercure, le chlorure de cuivre étant ramené à l'état de sous-chlorure. Cette décomposition se produira surtout lorsque le magistral se trouvera en excès dans le mélange, ce dont on sera averti parce que le mercure se réunira difficilement et présentera une couleur foncée; dans ce cas, on ajoute une petite quantité de chaux au mélange.

ALLIAGES D'ARGENT.

L'argent est rarement employé à l'état de pureté; en raison de sa mollesse, les objets fabriqués avec ce métal pur se déformeraient et s'useraient très-rapidement.

L'argent peut se combiner avec la plupart des autres métaux, mais il n'est qu'un très-petit nombre de ces alliages qui aient reçu des applications.

Le mercure et l'argent s'unissent même à froid. Lorsque l'amalgame d'argent est liquide et qu'on le passe à travers une peau de chamois, la peau retient un amalgame solide, très-riche en argent, tandis que le liquide qui a filtré ressemble au mercure par sa fluidité et son aspect et ne retient qu'une très-petite quantité d'argent.

On obtient un amalgame cristallisé connu sous le nom d'*arbre de Diane*, en introduisant dans un verre à pied du mercure, sur lequel on verse une dissolution d'azotate d'argent; l'argent se sépare graduellement en s'unissant au mercure.

Un amalgame d'argent cristallisé a donné à l'analyse 65 parties de mercure et 35 parties d'argent (Berzelius).

Les amalgames d'argent sont décomposés par la chaleur; le

mercure se volatilise. Mais lorsque l'amalgame n'a pas été chauffé pendant longtemps à une température d'un rouge vif, l'argent peut retirer quelques millièmes de son poids de mercure.

C'est avec le cuivre que l'argent forme les alliages les plus importants.

Ces alliages sont moins ductiles, plus durs et plus élastiques que l'argent. Ils sont en général blancs et ne prennent une teinte rouge que lorsque la proportion de cuivre est très-considérable. Nous rappellerons la composition des principaux alliages

	Argent.	Cuivre.	Tolérance.
Monnaies (pièces de 5 francs)...	900	100	$\frac{2}{1000}$
Monnaies (pièces de 2 fr., 1 fr., 50 cent., 20 cent.).....	835	165	$\frac{2}{1000}$
Médailles.....	950	50	$\frac{2}{1000}$
Vaisselle et argenterie.....	950	50	$\frac{5}{1000}$
Bijouterie.....	800	200	$\frac{2}{1000}$

Comme la couleur des alliages de cuivre et d'argent n'est jamais aussi belle que celle de l'argent pur, on leur fait presque toujours subir le *blanchiment*. Cette opération consiste à chauffer les alliages au rouge sombre et au contact de l'air afin d'oxyder le cuivre, et à les plonger immédiatement dans de l'eau acidulée par l'acide azotique ou par l'acide sulfurique; ces acides dissolvent l'oxyde de cuivre, et mettent à nu l'argent en élevant par conséquent son titre et l'amenant, pour ainsi dire, à l'état de pureté. Les objets d'argent ainsi blanchis ont une surface mate qu'on rend brillante par le frottement.

Le cuivre et l'argent se dilatent en se combinant. Une pièce de monnaie anglaise au titre de 925 millièmes avait une densité égale à 10,200; en ne supposant ni contraction ni dilatation dans l'alliage d'argent et de cuivre, la densité aurait dû être 10,351 (Thomson).

M. Levol a démontré qu'aucun des alliages d'argent et de cuivre que l'on utilise dans les arts ne possède une composition homogène et que tous ont éprouvé une liqutation sensible. De tous les composés qu'on peut former avec ces deux métaux, il n'en est qu'un seul qui présente une homogénéité complète, c'est celui qui correspond à la formule Ag^3Cu^4 , et qui renferme sur 1000 parties 718,9 d'argent fin.

Pour souder l'argent, on emploie des alliages à des titres inférieurs, et l'on y fait souvent entrer une petite quantité de zinc. L'alliage le plus employé pour souder l'argent à 950/1000 est formé de 666,67 d'argent, 233,33 de cuivre, et 100,00 de zinc.

Argenture des glaces.

Un grand nombre de matières organiques décomposent les sels d'argent, et en séparent ce métal sous forme de couches brillantes qui adhèrent fortement au verre. Leibig a depuis longtemps constaté cette propriété dans l'aldéhyde.

M. Drayton, chimiste anglais, a le premier essayé de déposer sur les glaces une couche d'argent métallique pour remplacer l'amalgame d'étain dont on se sert dans l'étamage des glaces.

Léon Foucault a remplacé avec succès les miroirs métalliques des télescopes par des miroirs de verre argentés et polis.

M. A. Martin a indiqué un procédé pour argenter ces miroirs de télescopes, procédé qui est applicable aux glaces. On prépare :

1° Une solution de nitrate d'argent contenant 10 grammes de ce sel pour 100 grammes d'eau distillée;

2° Une solution d'ammoniaque, faite de 1 volume d'ammoniaque à 24°, et de 4 volumes d'eau distillée;

3° Une solution de 4 grammes de soude caustique dans 100 grammes d'eau;

4° Une solution de sucre interverti préparée en faisant bouillir 10 grammes de sucre avec 100^{cc} d'eau et 0,5 d'acide azotique. On y ajoute, après refroidissement, 20^{cc} d'alcool (pour empêcher la fermentation), et on complète 200^{cc} avec de l'eau. Pour argenter, on mêle 12^{cc} de la solution d'argent et 8^{cc} de la liqueur ammoniacale, puis on ajoute à ce liquide 20^{cc} de la solution de soude et 60^{cc} d'eau distillée.

On additionne cette liqueur de son dixième de la solution de sucre interverti et on plonge dans ce mélange la surface à argenter préalablement nettoyée à l'aide d'un tampon mouillé d'une certaine quantité de solution de soude additionnée d'alcool.

Daguerréotype. — Photographie.

L'art de la photographie repose sur la propriété que présentent les sels d'argent de se décomposer sous l'influence de la lumière. Le premier procédé qui fut tout d'abord appliqué consiste à recouvrir une plaque d'argent poli ou de plaqué d'argent d'une couche mince d'iodure d'argent, en l'exposant aux vapeurs d'iode; la plaque ainsi préparée est placée au foyer d'une chambre obscure; l'iodure d'argent est décomposé dans les parties claires de l'image; son altération est faible dans les demi-teintes et nulle dans les parties noires. Pour rendre l'image visible, on l'expose à l'influence des vapeurs de mercure; dans tous les points où l'iodure d'argent a été décomposé, il se forme un amalgame d'argent qui constitue les parties claires de l'image. On lave ensuite la plaque avec une dis-

solution faible d'hyposulfite de soude, afin d'enlever l'iodure d'argent non altéré, qui noircirait à la lumière.

On a perfectionné cette méthode, qui est due à Daguerre, par l'emploi de certaines substances dites *accélératrices*, de la vapeur de brôme, par exemple, qui rendent la couche impressionnée plus sensible, et permettent de prendre les images dans un temps très-court. De plus, on a trouvé différents procédés pour rendre les épreuves plus nettes et moins altérables.

On obtient des images photographiques d'une grande perfection en se servant de *papiers sensibles* ou *photogéniques* préparés avec différents composés d'argent. Le papier noircit dans les parties lumineuses de l'image et reste blanc dans les parties obscures; on expose à la lumière cette épreuve négative en plaçant par derrière un autre papier sensible qui noircit dans les parties qui correspondent aux blancs de la première et forme ainsi l'épreuve positive. Cette épreuve est ensuite lavée à l'hyposulfite de soude.

Les images photographiques négatives sont le plus souvent produites sur une mince couche de collodion étalée sur une glace bien plane et contenant des composés d'argent très-sensibles à la lumière.

Les collodions photographiques présentent des compositions très-diverses; les proportions d'alcool, d'éther, de fulmi-coton, varient dans de larges limites. Une fois le collodion préparé, on y ajoute des iodures, bromures de différentes bases, principalement ceux de potassium et de cadmium. Puis sur une plaque de verre bien propre, on verse une quantité de *collodion ioduré* un peu plus que suffisante pour recouvrir la glace entière; on en fait écouler l'excès par un coin, puis on l'immerge dans un bain d'azotate d'argent à 8 pour 100. La couche devient alors opaline et jaunâtre par suite de la formation de sels d'argent insolubles; on l'expose tout humide et recouverte de l'excès d'azotate d'argent, puis on la développe soit par l'acide pyrogallique, soit par le protosulfate de fer en dissolution. Le fixage a lieu ensuite au moyen de l'hyposulfite de soude. Les plaques sont ensuite lavées avec soin, vernissées et conservées dans cet état.

Il existe d'autres procédés, pour obtenir des épreuves photographiques; leur description ne peut trouver place ici, à cause du cadre restreint de cet ouvrage (1).

Essais des alliages d'argent par la coupellation.

Les alliages d'argent et de cuivre peuvent être analysés par la voie sèche ou par la voie humide.

La détermination de l'argent par la voie sèche porte le nom de

(1) Nous renvoyons le lecteur aux traités spéciaux, pour de plus amples renseignements.

coupellation, parce que l'expérience se fait dans une espèce de petite coupe ou *coupellé*.

Cette opération est fondée : 1° sur la propriété que présente l'argent d'être inoxydable et à peu près fixe à la température rouge à laquelle on opère, tandis que les autres métaux, et notamment le cuivre, s'oxydent dans ces conditions; 2° sur ces propriétés de la litharge d'être fusible, de dissoudre les différents oxydes métalliques, l'oxyde de cuivre par exemple, et enfin de pouvoir pénétrer par imbibition dans la coupelle sur laquelle l'argent, au contraire, demeure comme sur un filtre.

La coupellation s'exécute dans un fourneau à réverbère au milieu duquel se trouve un demi-cylindre ou *moule* en terre réfractaire, fermé à une de ses extrémités et présentant latéralement des fentes par lesquelles est attiré vers le foyer l'air qui, arrivant par l'ouverture, traverse la moule.

Les coupelles sont faites avec des os calcinés au contact de l'air

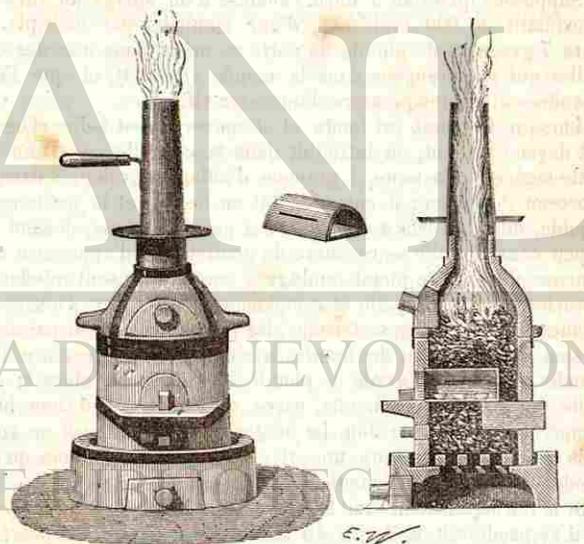


Fig. 63.

et réduits en poudre fine. Cette cendre est mêlée avec de l'eau; on en forme une pâte molle, qu'on comprime dans un moule, et qu'on fait ensuite sécher. Les coupelles sont blanches, légères, poreuses et très-friables.

Pour obtenir un bouton d'argent pur, il est nécessaire d'ajouter

du plomb à l'alliage. La proportion de ce métal doit augmenter avec celle du cuivre qui existe dans l'alliage. Avant de procéder à une analyse définitive, on doit donc en déterminer le titre d'une manière approximative. Ce titre est, en général, connu d'avance, à quelques millièmes près, car on sait si la matière à analyser est une monnaie, une médaille, un bijou, etc.; mais, dans tous les cas, on peut déterminer préalablement ce titre par un procédé rapide : on passe à la coupelle 1 gramme d'alliage avec 10 grammes de plomb, et au bout de quelques minutes on obtient un bouton dont le poids donne, à 1 ou 2 centièmes, le titre cherché. On détermine, d'après cet essai préliminaire, la quantité de plomb qu'il faut ajouter à l'alliage pour le coupler dans les meilleures conditions possibles.

On emploie, pour 1 gramme d'alliage, 3 grammes de plomb si le titre est à 950; 7 grammes si le titre est à 900, et 10 grammes si le titre est à 800.

Supposons qu'on ait à faire l'analyse d'un alliage au titre approximatif de 900 millièmes, d'une monnaie, par exemple. On pèse 7 grammes de plomb, on porte ce métal dans une des coupelles qui sont rangées dans la moufle (fig. 63), et que l'on a chauffées à une température d'un rouge vif.

Lorsque le plomb est fondu et *découvert*, c'est-à-dire lorsqu'il est devenu brillant, on introduit dans la coupelle, avec une pincette légère et élastique, 1 gramme d'alliage enveloppé dans un morceau de papier; il entre bientôt en fusion, et la petite masse liquide, dont la surface est d'abord à peu près plane, devient peu à peu convexe; elle se recouvre de gouttelettes, d'apparence oléagineuse, d'oxyde de plomb fondu; ces gouttelettes sont rapidement absorbées par la coupelle et remplacées aussitôt par d'autres. Au moment où l'opération se termine, les points brillants disparaissent et sont remplacés par des *bandes irisées*, dues à la présence d'une couche très-mince d'oxyde de plomb. On rapproche alors la coupelle du bord de la moufle, parce qu'à ce moment une haute température serait nuisible. Le bouton devient terne : il se *voile*; puis il jette tout à coup une vive lumière, on dit alors qu'il a produit l'*éclair*; il redevient aussitôt terne et se solidifie.

Si le refroidissement avait lieu trop rapidement, l'essai *rocherait*, et il se produirait au-dessus du bouton une sorte de *végétation*.

Lorsque le bouton est solidifié, il ne reste plus qu'à le détacher de la coupelle, à le brosser et à le peser.

On juge que l'essai est bon quand le bouton est peu adhérent au bassin de la coupelle, que sa surface inférieure est nette, grenue, d'un blanc mat, et que sa partie supérieure est brillante, bien bombée, sans aucune dépression ni saillie.

Le bouton a été trop chauffé, quand il présente une dépression

ou une végétation; il a été trop peu chauffé, quand il adhère fortement à la coupelle, que sa surface est terne et son pourtour tranchant et à vive arête. Toutefois l'adhérence du bouton et son aplatissement peuvent aussi indiquer un défaut de plomb.

Il faut de grandes précautions et beaucoup d'habitude pour apprécier le titre d'un alliage d'argent par la coupellation. L'exactitude de l'opération est subordonnée à la température du fourneau. Une température trop élevée détermine une perte d'argent par volatilisation et par imbibition dans la coupelle. Si la température est trop basse, il reste du plomb et du cuivre dans l'argent.

On peut, jusqu'à un certain point, éviter les effets de ces deux causes d'erreur permanentes, en se servant de tables de compensation, et arriver à une exactitude de 2 ou 3 millièmes. Mais la coupellation est actuellement remplacée, dans tous les hôtels des monnaies, par un autre procédé beaucoup plus simple et plus exact, que l'on doit à Gay-Lussac, et qui est connu sous le nom de *voie humide de l'argent*.

Essais des alliages d'argent par la voie humide.

Ces essais sont fondés sur la propriété que possèdent les chlorures solubles de précipiter complètement l'argent de sa dissolution azotique, sans agir sur les métaux avec lesquels l'argent peut se trouver allié, en exceptant toutefois le mercure. L'équation $AzO^3, AgO + MCl = AzO^3, MO + AgCl$ rend compte de cette précipitation : M peut être du sodium, du potassium, du calcium, du magnésium, etc., ou un mélange de ces métaux.

Le chlorure d'argent jouit de la propriété de se rassembler en grumeaux lorsqu'on agite la liqueur où il s'est formé, et de se déposer rapidement en laissant le liquide parfaitement clair et transparent : on peut reconnaître alors s'il reste de l'argent dans la liqueur ou si le chlorure se trouve en excès : dans le premier cas, la dissolution se trouble par l'addition d'une goutte de chlorure; dans le second cas, elle précipite par l'azotate d'argent.

Avant de procéder à l'analyse d'un alliage d'argent, il faut préparer deux dissolutions salées, savoir :

1° Une dissolution *normale* renfermant par décilitre 0^{gr},5417 de chlorure de sodium, quantité susceptible de précipiter 1 gramme d'argent;

2° Une dissolution *décime*, renfermant la même proportion de chlorure de sodium sous un volume de 1 litre. Il suit de là que 1 centimètre cube de cette dernière dissolution précipite rigoureusement 1 milligramme d'argent.

On prépare en outre une dissolution normale d'argent renfermant par litre 1 gramme d'argent pur dissous dans un excès d'acide azotique.

Dans les essais d'argent par la voie humide, on se sert toujours de la même pipette, jaugeant 100 centimètres cubes, et qui, remplie de la dissolution normale, sauf une légère correction, nécessitée par les variations de température, contient une quantité de sel propre à précipiter 1 gramme d'argent. Il faut par suite dans ces essais toujours opérer sur une quantité d'alliage contenant approximativement 1 gramme d'argent. Lorsqu'on ne connaît pas le titre de l'alliage d'une manière suffisamment approchée, on le détermine soit par la coupellation, soit en procédant par voie de tâtonnement avec des liqueurs salées normales ou décimes, mesurées, par exemple, dans des pipettes de 1 ou de 2 centilitres.

Le titre étant approximé, on procède de la manière suivante à l'analyse de l'alliage. Nous supposons que l'on ait à apprécier le titre exact d'une pièce de monnaie : on en prend une quantité représentant à peu près 1 gramme d'argent. Or comme le titre légal est de $\frac{899}{1000}$, avec tolérance de $\frac{2}{1000}$, l'alliage n'est pas acceptable s'il contient moins de $\frac{897}{1000}$ d'argent. Admettons que la pièce en contienne seulement $\frac{897}{1000}$; on trouve, à l'aide de la proportion suivante, la quantité x qu'il faut prendre de cet alliage pour opérer sur 1 gramme d'argent :

$$\frac{x}{1} = \frac{1000}{897} = 1,115.$$

On pèse donc 1^{gr},115 de cet alliage, on l'introduit dans un flacon à l'émeri, de 2 décilitres environ, on le dissout au bain-marie dans 5 ou 6 centimètres cubes d'acide azotique pur à 32° B. ; on chasse avec un soufflet terminé par un tube de verre les vapeurs nitreuses dont l'atmosphère du flacon est remplie, et l'on introduit dans le flacon, au moyen de la pipette, 100 centimètres cubes de liqueur normale.

On agite vivement le flacon pendant deux ou trois minutes, avec la main ou au moyen d'un agitateur mécanique, qui permet de remuer plusieurs flacons à la fois : la liqueur devient alors claire, et le précipité de chlorure d'argent tombe rapidement au fond du flacon.

La liqueur étant éclaircie, on mesure 1 centimètre cube de liqueur salée décime dans une petite pipette, sur laquelle sont marqués deux traits correspondant à 1 et à 2 centimètres cubes, et on la laisse tomber dans le flacon où l'on a déjà introduit 1 décilitre de liqueur normale salée. S'il reste encore de l'argent à précipiter, on le reconnaît au nuage blanc qui se forme dans la liqueur ; on agite de nouveau, et l'on verse dans la liqueur éclaircie un second centimètre cube de dissolution décime.

Supposons qu'après avoir ajouté 3 centimètres cubes de liqueur décime et avoir observé trois fois un nuage blanc, l'addition d'un quatrième centimètre cube ne produise plus de précipité, il est

évident que ce quatrième centimètre cube, n'ayant déterminé aucun trouble, ne doit pas être compté ; le troisième a formé un précipité ; mais a-t-il été employé entièrement ou seulement en partie ? quelle est la fraction qui a servi ? Cette question ne pouvant être décidée, on admet que la moitié seulement du troisième centimètre cube de liqueur décime a été utile ; l'erreur, résultant de cette évaluation arbitraire, ne s'élèvera pas au delà d'un demi-millième, puisque 1 centimètre cube de liqueur décime de sel marin correspond à 1 milligramme d'argent.

En résumé, l'argent contenu dans 1^{gr},115 d'alliage a été précipité : 1° par 1 décilitre de liqueur normale qui représente 1 gramme d'argent pur ; 2° par 2^{cc},5 de liqueur décime salée représentant 2^{mg},5 d'argent. La quantité d'alliage soumise à l'analyse contient donc 1^{gr},000 + 0^{gr},0025 = 1,0025 d'argent. Pour avoir le titre de l'alliage, on pose donc la proportion suivante :

$$\frac{x}{1000} = \frac{1,0025}{1,115}$$

$$x = 899.$$

La pièce de monnaie était au titre de $\frac{899}{1000}$.

Nous avons vu que les liqueurs décimes de sel marin et d'argent se précipitent exactement lorsqu'on les mêle à volume égal. Si l'alliage, essayé sous le poids indiqué ci-dessus, après avoir été précipité par un décilitre de liqueur normale, ne se troublait pas avec le premier centimètre cube de liqueur décime de sel marin, cela voudrait dire que le titre de l'alliage est égal au plus à $\frac{897}{1000}$ et que cet alliage doit être rejeté. Si cependant on désirait connaître son titre, on neutraliserait d'abord le centimètre cube de liqueur décime de sel marin précédemment ajouté par 1 centimètre cube de liqueur décime d'argent. La liqueur, éclaircie par l'agitation, se trouverait ainsi ramenée à ce qu'elle était après son mélange avec le décilitre de liqueur normale. On y introduirait successivement autant de centimètres cubes de liqueur décime d'argent qu'il en faudrait pour arriver à n'avoir plus de nuage. Supposons qu'il ait fallu employer 4 centimètres cubes de liqueur décime d'argent, le dernier centimètre cube n'ayant pas servi, on l'efface, et l'on prend la moitié du troisième. Les 1^{gr},115 d'alliage doivent donc contenir 1,0000 — 0,0025 d'argent, ou 0^{gr},9975 ; pour avoir le titre de l'alliage, on établira la proportion suivante :

$$\frac{x}{1000} = \frac{0,9975}{1,115} ; x = 894.$$

Une pareille monnaie serait hors des limites légales, puisque son titre serait de 894 millièmes.

Avec les monnaies au titre de $\frac{893}{1000}$, on doit prendre pour l'essai 1^{gr},200 d'alliage au lieu 1^{gr},115.

Nous avons supposé que la liqueur normale salée peut toujours précipiter exactement 1 gramme d'argent par décilitre; mais nous n'avons pas tenu compte des variations de température qui amènent une augmentation ou une diminution de volume du liquide, et conséquemment un affaiblissement ou une concentration de la liqueur normale.

Ces dilatations ou ces contractions correspondent à des changements dans le titre de la liqueur salée, dont les valeurs se trouvent indiquées dans une table dressée par Gay-Lussac. Toutefois, il est préférable d'examiner l'état de la liqueur normale lorsqu'on se propose de faire un essai. A cet effet, on dissout dans l'acide azotique 1 gramme d'argent à $\frac{1.000}{1000}$, qu'on précipite par 1 décilitre de liqueur normale, on examine ensuite l'état de la liqueur en procédant avec le sel marin décime ou avec l'azotate d'argent, comme s'il s'agissait d'une analyse. Supposons que, la température s'étant élevée, et la liqueur normale de sel s'étant trouvée trop faible, on ait besoin, pour achever la précipitation, d'un demi-centimètre cube de dissolution décime salée; c'est que la liqueur normale est trop faible d'un demi-millième. Si, au contraire, il fallait, indépendamment de la liqueur normale, pour achever la précipitation, 1 centimètre cube de dissolution décime d'argent; c'est que la liqueur normale serait trop forte de 1 millième, puisqu'elle aurait pu précipiter $1^{\text{re}},000 + 0^{\text{re}},001$ d'argent. Dans le premier cas, il faudrait retrancher un demi-millième de tous les titres; dans le second, il faudrait les élever de 1 millième.

Des divers métaux qui accompagnent l'argent dans les alliages du commerce, le mercure est le seul qui s'oppose à leur analyse par la voie humide; il absorbe une certaine quantité de chlore, et le titre qu'on obtient est trop élevé. Mais, en ajoutant à la liqueur de l'acétate de soude, le mercure reste en dissolution, tandis que l'argent est précipité comme d'ordinaire.

OR.

Équiv. = 98,33.

L'or a une couleur jaune rougeâtre et peut prendre un beau poli. Lorsqu'il est réduit en feuilles très-minces, il paraît vert par transmission et rouge par réflexion.

L'or est moins dur que l'argent et presque aussi mou que le plomb; on lui donne de la dureté en l'alliant à une petite quantité de cuivre; c'est le plus malléable et le plus ductile des métaux. On peut le réduire en feuilles de un dix-millième de millimètre d'épaisseur; 5 centigrammes d'or peuvent être tirés en un fil long de 162^m,419.

La ténacité de l'or est moins grande que celle du fer, du cuivre, du platine et de l'argent.

La densité de l'or est 19,5.

L'or entre en fusion à 1200°, et se volatilise à une température plus élevée en donnant des vapeurs vertes.

Il partage, avec le platine, l'argent, le fer, etc., la propriété de se souder à lui-même sans fusion préalable.

L'or est un des métaux les moins altérables que l'on connaisse. L'oxygène n'exerce d'action sur lui à aucune température. L'acide sulfhydrique ne le ternit pas. L'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, employés séparément, ne lui font subir aucune altération.

L'acide azotique, mêlé avec les acides chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique, etc., forme des eaux régales qui dissolvent l'or en le transformant en chlorure, iodure et bromure.

L'or est aussi dissous par des mélanges d'acide chlorhydrique avec le bioxyde de manganèse, le bioxyde de plomb, l'acide chromique, etc., qui peuvent dégager du chlore avec l'acide chlorhydrique. En général, tout mélange qui produit du chlore peut attaquer l'or.

Dans les arts, on emploie, pour dissoudre l'or, une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et de 4 parties d'acide chlorhydrique.

Les alcalis n'attaquent l'or ni par voie sèche ni par voie humide, pourvu que l'oxygène n'intervienne pas; mais lorsqu'on les chauffe avec ce métal au contact de l'air, on constate une absorption d'oxygène et la formation d'un aurate alcalin.

L'or se dissout dans les polysulfures alcalins, par suite de la tendance du sulfure acide d'or à se combiner avec les sulfures alcalins.

La plupart des métalloïdes sont sans action sur l'or; cependant le phosphore et l'arsenic se combinent avec lui à une température élevée.

Le chlore attaque l'or même à froid, et produit du chlorure d'or. L'or battu se dissout rapidement dans l'eau de chlore.

Le brome dissout l'or; l'iode n'exerce qu'une action très-faible sur ce métal.

On emploie l'or très-divisé pour décorer le verre ou la porcelaine: pour obtenir l'or en poudre destiné à cet usage, on peut le précipiter de sa dissolution par du sulfate de protoxyde de fer ou de l'azotate de protoxyde de mercure. On emploie pour certaines dorures l'or divisé qu'on obtient en broyant avec du miel de l'or réduit en feuilles. L'or préparé par cette dernière méthode est ordinairement placé en couches minces dans des coquilles.

L'or à $\frac{1.000}{1000}$, c'est-à-dire chimiquement pur, peut être obtenu par la méthode suivante: on dissout une pièce d'or dans une eau régale faite avec une partie d'acide azotique à 20° de l'aré-

mètre et 4 parties d'acide chlorhydrique du commerce. On filtre la liqueur pour la séparer du chlorure d'argent, et l'on y ajoute un excès de protochlorure d'antimoine dissous dans un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique. L'or se précipite au bout de quelques heures, surtout en chauffant légèrement la liqueur, sous la forme de petites lames cohérentes qui se rassemblent rapidement. On le lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau distillée, et on le fond dans un creuset de terre avec une petite quantité de nitre et de borax. (Levol.)

L'or forme avec l'oxygène un protoxyde Au^2O , et un peroxyde Au^2O^3 . Ce peroxyde fonctionne comme un véritable acide; on lui donne ordinairement le nom d'*acide aurique*.

Protoxyde d'or. Au^2O .

Équiv. = 204,66.

Le protoxyde d'or a été découvert par Berzélius, et étudié par M. Figuier.

Cet oxyde se présente sous la forme d'une poudre brune ou d'un violet foncé, insoluble dans l'eau et inattaquable par les oxacides les plus puissants. Desséché à 100° , le protoxyde d'or est d'un violet bleuâtre; à 250° , il se décompose en oxygène et en or. Il forme, avec l'acide chlorhydrique, du perchlorure d'or et un dépôt d'or métallique; cet oxyde forme avec l'ammoniaque un composé fulminant.

Le protoxyde d'or peut être obtenu en décomposant le protochlorure d'or par une dissolution étendue de potasse.

On prépare aussi le protoxyde d'or en versant une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure dans une dissolution étendue et neutre de perchlorure d'or employée en léger excès; le mélange porté à l'ébullition laisse déposer du protoxyde d'or. (M. Figuier.)

MM. Fordos et Gelis ont obtenu un hyposulfite double d'or et de soude $3(S^2O^2NaO) + S^2O^2Au^2O + 4HO$ en traitant par l'alcool une dissolution de perchlorure d'or dans l'hyposulfite de soude.

Acide aurique. Au^2O^3 .

Équiv. = 220,66.

L'acide aurique hydraté se présente avec une couleur tantôt brune, tantôt jaune pâle; ces hydrates perdent leur eau facilement. L'oxyde anhydre est noir; il est insoluble dans l'eau; la lumière le réduit assez rapidement. Il se décompose, vers 250° , en or et en oxygène. L'hydrogène le réduit à l'aide d'une légère chaleur; l'alcool bouillant le décompose en or et en protoxyde d'or.

Presque tous les acides organiques le réduisent de même;

l'acide oxalique opère cette réduction très-facilement, en se changeant en acide carbonique. Les acides chlorhydrique, iodhydrique, dissolvent l'acide aurique et forment du chlorure ou de l'iodure d'or.

Les oxacides ne donnent pas avec lui de combinaisons définies.

L'acide aurique se combine avec la potasse et la soude. L'ammoniaque forme avec l'acide aurique un composé fulminant.

On prépare l'acide aurique en précipitant le chlorure d'or par la magnésie ou l'oxyde de zinc; il se forme des aurates de magnésie ou de zinc qui sont insolubles; ces sels, traités à froid par l'acide azotique étendu, sont décomposés et donnent de l'acide aurique hydraté, sous forme de poudre jaune, $Au^2O^3 + 10HO$. (Pelletier.)

On obtient facilement l'acide aurique par le procédé suivant: on dissout le perchlorure d'or dans l'eau, on le sature aussi exactement que possible par le carbonate de soude et l'on maintient la liqueur à l'ébullition pendant une demi-heure. La plus grande partie de l'or se sépare à l'état d'acide aurique d'un brun foncé; l'autre partie reste dans la liqueur. En ajoutant à la dissolution une nouvelle quantité de carbonate de soude, et en la saturant exactement par l'acide sulfurique, on obtient par l'ébullition le reste de l'acide aurique sous la forme d'un précipité jaune clair. L'acide aurique ainsi obtenu est l'hydrate $Au^2O^3 + 10HO$: le précipité brun foncé a pour composition $Au^2O^3 + 8HO$. (M. Figuier.)

On peut encore préparer l'acide aurique en faisant bouillir pendant quelques minutes le chlorure d'or avec un excès de potasse, et en précipitant ensuite l'aurate de potasse par un excès d'acide acétique. On obtient ainsi de l'acide aurique hydraté et parfaitement pur, qui se dissout à froid dans la potasse; cette dissolution donne, par une évaporation dans le vide, un aurate de potasse cristallisé, ayant pour formule $Au^2O^3, KO + 6HO$.

L'aurate de potasse ainsi préparé se présente en cristaux mamelonnés jaunes; quand on le chauffe légèrement, il se décompose en dégageant de l'oxygène, et laisse un mélange de potasse et d'or métallique (Frémy.). Les aurates alcalins sont seuls solubles. ®

Or fulminant.

On connaît deux espèces d'or fulminant: l'un contient du chlore, l'autre n'en contient pas.

Or fulminant ne contenant pas de chlore. — Lorsqu'on fait digérer de l'acide aurique avec de l'ammoniaque, on obtient un corps de couleur grise qui détone par le choc, par le frottement, par l'influence d'une faible chaleur, et souvent même spontanément; toutefois ce corps peut être décomposé sans détonation, lorsqu'on

le chauffe avec 20 ou 30 fois son poids de sulfate de potasse, d'oxyde de cuivre ou de massicot.

Ce corps paraît devoir être représenté par la formule Au^2O^3 , $2AzH^3 + HO$.

Or fulminant contenant du chlore. — Lorsqu'on fait digérer du chlorure d'or avec un excès d'ammoniaque, on obtient un corps jaune, fulminant comme le précédent. Ce corps contient 73,0 d'or, 4,5 de chlore, 9,8 d'azote, 2,2 d'hydrogène et 10, 5 d'oxygène. (M. Dumas.)

Cet or fulminant, traité par un mélange d'ammoniaque et de potasse caustique, laisse un résidu identique au précipité fulminant préparé avec l'acide aurique et l'ammoniaque.

Poudre de Cassius.

On donne le nom de *pourpre de Cassius* au précipité d'un rouge pourpre que l'on obtient en traitant du chlorure d'or par un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain. Le précipité qui se forme dans une liqueur concentrée a une couleur brune.

Le pourpre de Cassius a été soumis à un très-grand nombre de recherches, et cependant sa véritable nature n'est pas encore bien connue. Il paraît cependant avoir pour formule $SnO^2Au^2O + SnO^2$ $SnO + 4HO$.

Le pourpre de Cassius est insoluble dans les dissolutions de potasse et de soude caustique; il se dissout dans le verre fondu en le colorant en rose ou en rouge-rubis plus ou moins foncé.

On obtient par le procédé suivant un pourpre de Cassius présentant une composition constante. (M. Figuier.)

On dissout 20 grammes d'or dans 100 grammes d'une eau régale faite avec 20 parties d'acide azotique et 80 parties d'acide chlorhydrique du commerce; on évapore la dissolution jusqu'à siccité au bain-marie. Le résidu est repris par l'eau et la dissolution filtrée, mêlée à 7 ou 8 décilitres d'eau, est mise en contact avec de la grenaille d'étain: elle se trouble et brunit au bout de quelques minutes, en laissant déposer un précipité de pourpre. Il ne reste plus qu'à le laver et à le dessécher à une douce chaleur.

Le protoxyde d'or, traité à chaud par le stannate de potasse, donne un pourpre identique au précédent par sa composition et ses propriétés.

Le pourpre de Cassius est employé pour colorer les verres, les cristaux et la porcelaine en rose et en pourpre.

Caractères distinctifs des dissolutions d'or.

Les différents réactifs forment les précipités suivants dans les dissolutions d'or, et particulièrement dans le perchlorure d'or, qui est la dissolution la plus employée.

Potasse, soude. — Dans une solution neutre, surtout à chaud, précipité jaune rougeâtre d'oxyde d'or, peu soluble dans un excès de réactif; mais la liqueur retient une grande partie de l'or sous forme d'aurate alcalin. Il ne se fait pas de précipité si la liqueur contient de l'acide chlorhydrique libre.

Ammoniaque. — Précipité jaune d'or fulminant.

Carbonates alcalins. — Ils agissent comme leurs alcalis respectifs.

Cyanoferrure de potassium. — Coloration d'un vert émeraude.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir se formant même dans les dissolutions très-acides.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir soluble dans un excès de réactif.

Azotate d'argent. — Précipité de chlorure d'argent et d'oxyde d'or, ce dernier étant insoluble dans l'acide nitrique devenu libre.

Les sels d'or sont facilement réduits: le *sulfate de protoxyde de fer*, le *zinc métallique*, l'*acide oxalique*, l'*acide pyrogallique* précipitent, surtout à chaud, de l'or métallique sous la forme d'une poudre brune.

Le *protochlorure d'étain*, ou mieux un mélange de protochlorure et de bichlorure, produit dans la solution concentrée de chlorure d'or un précipité brun rougeâtre de pourpre de Cassius; une solution étendue n'est pas précipitée, mais lentement colorée en rouge brun.

Les sels d'or tachent la peau en rose. Leur réaction est toujours acide; ils se décomposent tous sous l'influence d'une chaleur rouge, et laissent de l'or métallique.

Protochlorure d'or. Au^2Cl .

Le protochlorure d'or a une couleur jaune pâle; il est insoluble dans l'eau. Ce corps est très-peu stable; une faible chaleur ou la lumière le transforment en or métallique et en perchlore.

Les alcalis le transforment en protoxyde d'or.

On prépare le protochlorure d'or en soumettant à une température de 200° environ le perchlore d'or qui, dans ce cas, dégage du chlore et se transforme en protochlorure.

Perchlorure d'or. Au^2Cl^3 .

Le perchlore d'or est un corps d'un rouge brun, déliquescent, difficilement cristallisable; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, sa dissolution est d'un jaune très-foncé.

Il se décompose lentement sous l'influence de la lumière en chlore et en protochlorure: la chaleur agit de la même manière ou le dédouble en chlore et en or métallique, lorsque la tempé-

le chauffe avec 20 ou 30 fois son poids de sulfate de potasse, d'oxyde de cuivre ou de massicot.

Ce corps paraît devoir être représenté par la formule Au^2O^3 , $2AzH^3 + HO$.

Or fulminant contenant du chlore. — Lorsqu'on fait digérer du chlorure d'or avec un excès d'ammoniaque, on obtient un corps jaune, fulminant comme le précédent. Ce corps contient 73,0 d'or, 4,5 de chlore, 9,8 d'azote, 2,2 d'hydrogène et 10, 5 d'oxygène. (M. Dumas.)

Cet or fulminant, traité par un mélange d'ammoniaque et de potasse caustique, laisse un résidu identique au précipité fulminant préparé avec l'acide aurique et l'ammoniaque.

Poudre de Cassius.

On donne le nom de *pourpre de Cassius* au précipité d'un rouge pourpre que l'on obtient en traitant du chlorure d'or par un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain. Le précipité qui se forme dans une liqueur concentrée a une couleur brune.

Le pourpre de Cassius a été soumis à un très-grand nombre de recherches, et cependant sa véritable nature n'est pas encore bien connue. Il paraît cependant avoir pour formule $SnO^2Au^2O + SnO^2$ $SnO + 4HO$.

Le pourpre de Cassius est insoluble dans les dissolutions de potasse et de soude caustique; il se dissout dans le verre fondu en le colorant en rose ou en rouge-rubis plus ou moins foncé.

On obtient par le procédé suivant un pourpre de Cassius présentant une composition constante. (M. Figuier.)

On dissout 20 grammes d'or dans 100 grammes d'une eau régale faite avec 20 parties d'acide azotique et 80 parties d'acide chlorhydrique du commerce; on évapore la dissolution jusqu'à siccité au bain-marie. Le résidu est repris par l'eau et la dissolution filtrée, mêlée à 7 ou 8 décilitres d'eau, est mise en contact avec de la grenaille d'étain: elle se trouble et brunit au bout de quelques minutes, en laissant déposer un précipité de pourpre. Il ne reste plus qu'à le laver et à le dessécher à une douce chaleur.

Le protoxyde d'or, traité à chaud par le stannate de potasse, donne un pourpre identique au précédent par sa composition et ses propriétés.

Le pourpre de Cassius est employé pour colorer les verres, les cristaux et la porcelaine en rose et en pourpre.

Caractères distinctifs des dissolutions d'or.

Les différents réactifs forment les précipités suivants dans les dissolutions d'or, et particulièrement dans le perchlorure d'or, qui est la dissolution la plus employée.

Potasse, soude. — Dans une solution neutre, surtout à chaud, précipité jaune rougeâtre d'oxyde d'or, peu soluble dans un excès de réactif; mais la liqueur retient une grande partie de l'or sous forme d'aurate alcalin. Il ne se fait pas de précipité si la liqueur contient de l'acide chlorhydrique libre.

Ammoniaque. — Précipité jaune d'or fulminant.

Carbonates alcalins. — Ils agissent comme leurs alcalis respectifs.

Cyanoferrure de potassium. — Coloration d'un vert émeraude.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir se formant même dans les dissolutions très-acides.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir soluble dans un excès de réactif.

Azotate d'argent. — Précipité de chlorure d'argent et d'oxyde d'or, ce dernier étant insoluble dans l'acide nitrique devenu libre.

Les sels d'or sont facilement réduits: le *sulfate de protoxyde de fer*, le *zinc métallique*, l'*acide oxalique*, l'*acide pyrogallique* précipitent, surtout à chaud, de l'or métallique sous la forme d'une poudre brune.

Le *protochlorure d'étain*, ou mieux un mélange de protochlorure et de bichlorure, produit dans la solution concentrée de chlorure d'or un précipité brun rougeâtre de pourpre de Cassius; une solution étendue n'est pas précipitée, mais lentement colorée en rouge brun.

Les sels d'or tachent la peau en rose. Leur réaction est toujours acide; ils se décomposent tous sous l'influence d'une chaleur rouge, et laissent de l'or métallique.

Protochlorure d'or. Au^2Cl .

Le protochlorure d'or a une couleur jaune pâle; il est insoluble dans l'eau. Ce corps est très-peu stable; une faible chaleur ou la lumière le transforment en or métallique et en perchlore.

Les alcalis le transforment en protoxyde d'or.

On prépare le protochlorure d'or en soumettant à une température de 200° environ le perchlore d'or qui, dans ce cas, dégage du chlore et se transforme en protochlorure.

Perchlorure d'or. Au^2Cl^3 .

Le perchlore d'or est un corps d'un rouge brun, déliquescent, difficilement cristallisable; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, sa dissolution est d'un jaune très-foncé.

Il se décompose lentement sous l'influence de la lumière en chlore et en protochlorure: la chaleur agit de la même manière ou le dédouble en chlore et en or métallique, lorsque la tempé-

rature est élevée. On peut cependant sublimer le perchlorure d'or dans un courant de chlore à 300°.

La dissolution du chlorure d'or dans l'éther était autrefois employée en médecine; on lui donnait le nom d'*or potable*; elle servait quelquefois à dorer l'acier. Cette liqueur se décompose spontanément et laisse déposer à la longue de l'or métallique.

Les acides acétique, citrique, tartrique, ne réduisent pas le chlorure d'or; mais l'acide oxalique et les oxalates alcalins le réduisent facilement. Cette propriété a été mise à profit dans l'analyse pour séparer l'or de quelques métaux.

La solution de chlorure d'or est également réduite par le phosphore, l'acide phosphoreux, l'acide hyposulfureux, l'acide sulfureux et le sulfate de protoxyde de fer. La plupart des métaux en précipitent de même l'or.

Le chlorure d'or se combine avec l'acide chlorhydrique pour former un *chlorhydrate de chlorure d'or*. Ce corps est très-soluble dans l'eau, il cristallise en prismes allongés d'un jaune d'or et se décompose par la chaleur, en laissant pour résidu du perchlorure d'or, ou de l'or métallique, selon la température à laquelle il a été soumis.

La potasse et la soude caustiques dissolvent le chlorure d'or, et le transforment en aurate de potasse et en chlorure de potassium. Les acides, et principalement l'acide acétique, précipitent l'acide aurique de cette dissolution.

Les carbonates alcalins réagissent comme les alcalis sur le chlorure d'or.

L'ammoniaque produit dans sa dissolution un précipité jaune d'or fulminant.

Le chlorure d'or jouit de la propriété de se combiner avec la plupart des chlorures alcalins, terreux et métalliques, pour former des chlorosels. Ces sels doubles, dans lesquels le perchlorure d'or joue le rôle d'acide, et l'autre chlorure le rôle de base, cristallisent en général avec facilité et sont beaucoup plus stables que le perchlorure d'or.

On prépare le chlorure d'or en attaquant l'or par l'eau régale, et en évaporant la liqueur de manière à chasser l'excès d'acide sans décomposer le chlorure.

Extraction de l'or.

L'or se trouve presque toujours à l'état natif; quelquefois il est pur; le plus souvent il renferme des quantités variables d'argent. Dans certaines localités, on le rencontre en combinaison avec le tellure.

Il est ordinairement cristallisé en cubes, ou en octaèdres, ou

sous des formes qui en dérivent; on le rencontre aussi en lamelles, en paillettes ou ramifications. On l'observe, mais assez rarement, en masses isolées, qui portent le nom de *pépites*.

Les mines d'or les plus riches sont les filons de sulfure d'argent aurifère qui traversent les terrains intermédiaires; telles sont les mines du Mexique, du Pérou, de la Hongrie et de la Transylvanie et des monts Ourals en Sibérie.

Il existe aussi, mais d'une manière accidentelle, dans les mines de cuivre du Hartz et de la Suède, dans les pyrites de fer du Piémont, de Freyberg en Saxe, de Bérézovsk en Sibérie, de Marmato dans la Nouvelle-Grenade. On a trouvé dans la Californie et en Australie, des filons de quartz aurifère d'une grande richesse.

L'or disséminé en paillettes dans les sables argileux et ferrugineux, forme des sables aurifères qui sont charriés par un très-grand nombre de rivières et que l'on exploite souvent avec avantage.

Les sables les plus riches sont ceux qu'on a découverts dans la Californie et dans l'Australie; les sables du Brésil sont moins riches, mais on y trouve en même temps du platine, des diamants, etc. On cite aussi ceux du Chili, de la Nouvelle-Grenade, du Mexique et du Pérou, de la Sibérie.

Il existe en Europe un grand nombre de sables aurifères, mais ils sont beaucoup moins riches que ceux d'Amérique.

En France, les rivières aurifères sont très-nombreuses; nous citerons l'Ariège, le Gardon, la Cèze, le Rhône aux environs de Genève, le Rhin près de Strasbourg, la Garonne près de Toulouse, l'Hérault près de Montpellier, etc. Ces sables ne sont pas assez riches pour être exploités régulièrement.

L'or s'extrait des terrains d'alluvion ou des filons par des procédés que nous allons indiquer.

Or des terrains d'alluvion. — Les sables d'alluvion aurifères sont soumis à un courant d'eau assez rapide dans un canal étroit.

Les matières terreuses sont enlevées facilement par l'eau. Lorsqu'il ne reste plus que du gravier, le lavage se termine dans un grand plat de bois de forme conique; on obtient d'abord un sable ferrugineux qui, soumis à un second lavage, donne de l'or en poudre.

Lorsque l'or contient des grains de platine, on l'amalgame en le frottant sous l'eau avec du mercure: dans ce cas, l'or seul se dissout dans le mercure; l'amalgame est soumis ensuite à la distillation.

L'or de Choco contient environ 12 pour 100 de platine en grains.

Or des filons. — L'or des filons se trouve ordinairement mélangé à la pyrite de fer, à l'oxyde de fer, à la blende, au sulfure d'antimoine, etc.

Dans plusieurs contrées, on exploite les sulfures de cuivre, de plomb, d'argent, qui renferment assez d'or pour couvrir les frais du travail. Il y a des minerais aurifères dans lesquels la proportion d'or ne s'élève pas à $\frac{1}{200000}$, et qui cependant sont traités avec avantage.

On extrait l'or :

- 1° Par la fonte;
- 2° Par le lavage;
- 3° Par l'amalgamation.

Le traitement par la fonte consiste à fondre le minerai, soit seul soit avec des matières plombifères, de manière à former des mattes qui sont soumises à l'action du plomb fondu qui s'allie à l'or. L'or est ensuite séparé par la coupellation.

L'extraction de l'or par lavage est une opération dans laquelle le minerai, après avoir été grillé dans un fourneau à réverbère, est pulvérisé, puis soumis au lavage dans des plats de bois, et débarrassé ainsi des matières étrangères, plus légères que l'or, qui se trouvent entraînées par les lavages.

L'amalgamation convient à tous les minerais.

Cette méthode consiste à broyer le minerai avec du mercure au moyen d'un moulin qui ressemble beaucoup à celui que l'on emploie pour broyer le sable dans les fabriques de porcelaine.

On fait arriver un courant d'eau continu sur le minerai, afin d'enlever les matières étrangères; on retire l'amalgame à mesure qu'il se forme; on le filtre pour le séparer du mercure en excès, et on le soumet ensuite à la distillation. On obtient ainsi de l'or argentifère.

En Californie et en Australie, on emploie, depuis quelques années, un procédé analogue, pour extraire l'or des roches quartzzeuses qui le renferment. La machine en usage, qui broie, lave et amalgame le minerai du même coup, a été imaginée par M. Berdan, de New-York. On assure que l'extraction de l'or par cette méthode est tellement supérieure à ce qu'on obtient à l'aide des procédés anciens, que les résidus des lavages ordinaires rendent dans la machine de Berdan, plus d'or qu'on n'en avait retiré du minerai à la première opération.

Pour séparer l'or de l'argent, on chauffe l'alliage au rouge obscur dans un vase poreux, pendant vingt-quatre ou trente heures avec un ciment composé de sel marin et de brique pilée; l'or se débarrasse alors de presque tout l'argent; l'argent passe dans le ciment à l'état de chlorure, d'où il est extrait par l'amalgamation.

ALLIAGES D'OR.

L'or se combine avec presque tous les métaux.

Il s'unit directement avec le manganèse, le fer, le zinc, le cobalt, le nickel, le cuivre, l'étain, l'antimoine, le bismuth, l'argent, etc.

Alliages d'or et de cuivre.

L'or s'allie en toutes proportions avec le cuivre.

Le cuivre rehausse la couleur de l'or, augmente sa dureté, le rend plus fusible, mais diminue sa malléabilité et sa ductilité.

La densité des alliages d'or et de cuivre est moindre que la moyenne des densités des métaux qui les composent.

La présence d'une quantité extrêmement petite de plomb dans les alliages de cuivre et d'or, et principalement dans les alliages monétaires, les rend très-cassants.

Les alliages de cuivre et d'or sont beaucoup plus fusibles que l'or, et leur fusibilité augmente avec la proportion du cuivre, aussi les emploie-t-on pour souder l'or.

La soudure connue sous le nom d'*or rouge* est formée de 5 parties d'or et 1 partie de cuivre. Quelquefois on ajoute une certaine quantité d'argent aux alliages de cuivre et d'or employés comme soudure. L'or à 650 millièmes est soudé en général avec un alliage composé de 4 parties d'or, 1 partie de cuivre et 1 partie d'argent.

L'or, étant un métal peu dur, ne peut être employé à l'état de pureté pour fabriquer les monnaies, les médailles ou les bijoux. Des monnaies d'or pur se déformeraient rapidement, et leur empreinte serait peu durable. On durcit l'or en y ajoutant du cuivre.

La fabrication de ces divers alliages est soumise au même contrôle que ceux d'argent, et leur titre est réglé par une loi. On connaît plusieurs titres pour l'or :

	Titre.	Tolérance.
Monnaies	$\frac{900}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
Médailles	$\frac{915}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
Bijoux.....	$\left. \begin{array}{l} \frac{750}{1000} \\ \frac{810}{1000} \\ \frac{820}{1000} \end{array} \right\}$	$\frac{3}{1000}$

Les alliages d'or et de cuivre se ternissent d'autant plus vite à l'air que leur titre est plus bas. On peut les rendre brillants en les passant dans de l'ammoniaque caustique, et en les lavant ensuite à grande eau.

Pour donner aux alliages d'or la couleur franche de l'or pur, on les soumet à une opération qu'on appelle *mise en couleur*. Cette opération consiste à dissoudre une partie du cuivre ou de l'argent contenu dans l'alliage, afin de laisser l'or presque pur à la surface.

Amalgames d'or.

L'or se combine très-facilement avec le mercure, même à la température ordinaire. Il suffit d'exposer une lame d'or à la plus faible émanation mercurielle pour la blanchir. Cette propriété sert même quelquefois à reconnaître des traces de mercure. Une pièce d'or frottée avec du mercure devient très-fragile et peut se briser facilement entre les doigts.

Le mercure dissout une grande quantité d'or sans cesser d'être liquide. L'amalgame est d'un blanc d'argent; lorsqu'il est saturé d'or, il devient légèrement jaunâtre, et prend la consistance de la cire.

L'or en écailles, nommé souvent *poudre d'or*, qu'on emploie dans la peinture, s'obtient en alliant 1 partie d'or et 8 parties de mercure et en séparant ensuite ce dernier métal par la distillation.

Tous les amalgames d'or laissent un résidu d'or pur lorsqu'on les chauffe au rouge vif.

Alliages d'or et d'argent.

L'or et l'argent peuvent s'unir en toutes proportions. Les alliages d'or et d'argent, abandonnés à un refroidissement très-lent, éprouvent une sorte de liquation.

La densité de ces alliages est à peu près la même que la moyenne des densités des métaux.

Les alliages d'or et d'argent sont plus fusibles que l'or.

Ils sont plus durs et plus élastiques que l'or et l'argent.

Ces alliages sont très-employés par les orfèvres, et portent les noms d'*or jaune*, d'*or pâle*, d'*or vert*, d'*électrum*.

L'or vert, qui est l'alliage le plus employé, est formé d'environ 70 parties d'or et 30 parties d'argent.

L'*électrum* se compose de 4 parties d'or et 1 partie d'argent.

Le *vermeil* est de l'argent doré.

Il existe des alliages naturels d'or et d'argent qui présentent les compositions les plus diverses. (MM. Boussingault et G. Rose.)

Analyse des alliages d'or.

La détermination approximative du titre de l'or peut être faite avec la *Pierre de touche*, et porte le nom d'*essai au touchau*. Cette opération, entre des mains exercées, donne le titre d'un alliage d'or à moins d'un centième et présente l'avantage de ne pas altérer les pièces dont on veut connaître approximativement le titre.

L'essai au touchau nécessite l'emploi : 1° de la *Pierre de touche*; 2° des *touchaux*; 3° de l'*acide pour les touchaux*.

La pierre qui sert pour les essais au touchau est connue sous le nom de *cornéenne lydienne*, ou simplement de *lydienne*, parce

qu'on la retirait autrefois de la Lydie. On se sert maintenant de celles qui viennent de Saxe, de Bohême ou de Silésie. Les pierres de Silésie sont des basaltes, elles sont formées de 50 de silice, 25 d'oxyde de fer, 15 d'alumine, 8 de chaux et 2 de magnésie. Elles sont noires, très-dures, inattaquables par les acides; elles sont rugueuses, et retiennent facilement les traces des alliages d'or qu'on frotte contre leur surface.

D'Arcet a préparé des pierres de touche qui représentent les principales propriétés des pierres naturelles.

Les *touchaux* sont de petites lames d'alliages d'or et de cuivre dont les titres sont connus et qui sont ordinairement soudées aux branches d'une sorte d'étoile (fig. 64).

On s'en sert pour comparer leurs traces sur la pierre de touche avant et après l'action de l'acide, avec les traces laissées dans les mêmes circonstances par les alliages qu'on examine.

L'*acide pour les touchaux* se compose de 98 parties d'acide azotique de 1,340 de densité (37° Baumé), de 2 parties d'acide chlorhydrique d'une densité de

1,173 (21° Baumé), de 25 parties d'eau. L'acide pour les touchaux peut être formé de 123 parties d'acide azotique à 31° Baumé et 2 parties d'acide chlorhydrique à 21° Baumé. (Levol.)

Pour essayer un alliage d'or à la pierre de touche, on fait sur cette pierre plusieurs *touches* de 4 à 5 millimètres de longueur sur 2 à 3 millimètres de largeur; on a le soin de ne pas se servir des premières touches, si l'objet a été fortement déroché ou mis en couleur, parce que, sa surface se trouvant à un titre plus élevé que l'intérieur, l'essai fait sur les premières touches serait inexact.

La trace définitive étant faite, on la compare avec d'autres traces laissées par des touchaux dont les titres sont connus; on mouille ces diverses traces avec une baguette de verre trempée dans l'acide, et l'on examine l'effet de l'acide.

La trace disparaît entièrement et presque subitement si elle a été faite avec du cuivre; elle résiste si le bijou est au titre de 750 millièmes ou au-dessus; dans ce cas une lingette fin passé légèrement sur la pierre n'enlève pas la trace.

Avec une certaine habitude, on évalue d'une manière approximative le titre de l'alliage en consultant la teinte verte plus ou moins foncée que prend l'acide, ainsi que l'épaisseur et la couleur de la trace d'or qui reste sur la pierre, surtout en faisant des épreuves comparatives avec les touchaux dont les titres sont connus.

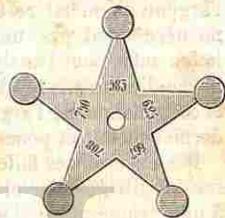


Fig. 64.

Analyse des alliages d'or par la coupellation.

Ce mode d'essai, qui remonte à une époque fort ancienne, est fondé sur la propriété que présente l'or d'être inaltérable au contact de l'air aux températures les plus élevées, tandis que le cuivre et la plupart des autres métaux qui l'accompagnent, placés dans les mêmes circonstances, s'oxydent au contraire avec facilité.

Il est assez difficile d'analyser exactement les alliages d'or et de cuivre en les passant à la coupelle avec du plomb, et en déterminant le poids du bouton de retour; ce bouton retient toujours du cuivre et même du plomb; et de plus, si l'alliage contenait de l'argent, ce métal reste uni à l'or. Toutefois, dans des essais qui ne nécessitent pas un très-haut degré de précision, la coupellation suffit pour l'analyse des alliages d'or et de cuivre: on peut même dire qu'elle fournit quelquefois des résultats plus précis que la coupellation de l'argent, parce que l'or est moins volatil que ce dernier métal, et pénètre plus difficilement dans la coupelle.

Des expériences faites sur des monnaies, des médailles d'or et sur des alliages d'or et de cuivre, qu'on a coupelés avec du plomb à une température d'un *rouge vis*, ont indiqué quelquefois très-exactement le titre de l'or, mais elles ont aussi donné des surcharges ou des pertes de 1, 2 et 3 millièmes. La principale difficulté que présente la coupellation directe d'un alliage d'or et de cuivre paraît consister surtout dans l'absorption de l'or par la coupelle, lorsque la température est très-élevée, et dans l'impossibilité de séparer complètement le cuivre et le plomb, lorsqu'au contraire la température est trop basse.

Pour analyser exactement un alliage d'or et de cuivre, on le coupelle à une température modérée avec une certaine quantité d'argent et l'on traite le bouton par un excès d'acide azotique qui dissout les métaux étrangers et laisse l'or à l'état de pureté. Cette opération porte le nom de *départ*.

Pour que l'analyse donne des résultats exacts, on doit observer un certain rapport entre la proportion de l'or et celle de l'argent qu'on ajoute à l'alliage.

Si l'on employait une trop faible quantité d'argent, la présence de l'or empêcherait l'acide azotique de dissoudre entièrement le cuivre et l'argent. Si l'argent était en grand excès, l'or, après l'action de l'acide azotique, serait très-divisé, et par conséquent plus difficile à rassembler et à laver.

Une longue expérience a montré que l'opération du départ, c'est-à-dire la séparation de l'argent au moyen de l'acide azotique, se fait d'une manière complète lorsque le bouton renferme 1 partie d'or et 3 parties d'argent; aussi donne-t-on le nom d'*inquartation* à l'opération qui a pour but d'ajouter à l'alliage une quan-

tité d'argent telle, que l'or soit à l'argent dans le rapport de 1 : 3.

Quant au plomb nécessaire pour passer l'alliage à la coupelle, sa proportion doit augmenter avec celle du cuivre.

La coupellation de l'or n'exige pas les mêmes soins minutieux que la coupellation de l'argent, parce que le *rochage* est moins à craindre, et surtout parce que l'or n'est point volatil, et que la coupelle l'absorbe difficilement.

Cependant, l'alliage ne doit être laissé dans la moufle que le temps nécessaire à sa coupellation. Si l'or était abandonné pendant quelques minutes dans la coupelle à une température d'un rouge vis, et au milieu du courant d'air qui s'établit toujours dans la moufle, il pourrait éprouver une perte de 2 à 3 millièmes de son poids.

Avant de procéder à l'analyse exacte d'un alliage d'or, il faut connaître approximativement son titre, afin de l'inquartier; on *approxime* au moyen de la pierre de touche, ou en passant à la coupelle, 0^{gr}.100 d'alliage avec 0,300 d'argent et 1 gramme de plomb. Le bouton, aplati et mis en ébullition pendant quelques minutes avec 5 ou 6 gr. d'acide azotique, donne un résidu d'or dont le poids indique le titre approximatif de l'alliage.

On pèse ensuite avec exactitude 0^{gr}.500 d'alliage, on l'introduit dans un petit morceau de papier avec la quantité d'argent reconnue nécessaire.

On pèse également le plomb nécessaire à la coupellation, et on le porte dans une coupelle bien rouge; lorsque le plomb est *découvert*, c'est-à-dire que sa surface est nette et brillante, on y ajoute l'alliage ainsi que l'argent. Les phénomènes indiqués dans la coupellation de l'argent se représentent avec quelques légères différences dans la coupellation de l'or.

Lorsque l'opération est terminée, on détache le bouton, on le brosse, puis on l'aplatit sur un tas d'acier; on le recuit, on le lamine, et on le recuit une seconde fois. La lame mince ainsi obtenue, roulée sur elle-même en spirale, constitue le cornet qu'il faut soumettre au départ, c'est-à-dire à l'action de l'acide azotique.

On introduit le cornet dans un petit matras d'essai et on le fait bouillir une première fois pendant 20 minutes avec 30 à 35 grammes d'acide azotique à 22° Baumé, et une seconde fois pendant 10 minutes avec 25 à 30 grammes du même acide à 32° Baumé. Un acide trop concentré employé en premier lieu pourrait déchirer le cornet.

Après cette double ébullition, on lave le cornet à deux reprises avec de l'eau distillée; on remplit entièrement d'eau le matras, et on le renverse avec précaution dans un petit creuset d'argile où le cornet tombe sans se briser. On décante l'eau qui recouvre l'or, et

on porte le creuset à une température rouge, insuffisante toutefois pour fondre le métal. Le poids du cornet donne le titre de l'alliage.

Le cornet qui a subi l'action de l'acide azotique est volumineux, d'un brun jaunâtre et excessivement friable; il serait impossible de le toucher avec les doigts sans le briser; on ne doit le manier que sous l'eau; le recuit rapproche les particules de l'or et leur donne de l'adhérence.

Pendant le recuit, le cornet, sans changer de forme, se réduit à la moitié ou au tiers de son volume.

Le départ exécuté convenablement ne laisse avec l'or que des traces d'argent qui produisent une légère surcharge sur les alliages très-riches en or qui n'ont exigé que peu de plomb pour leur coupellation.

Lorsque l'alliage est au contraire trop chargé de cuivre, cette surcharge se trouve dissimulée par l'absorption de l'or dans la coupelle.

Pour les titres intermédiaires, la surcharge et la perte peuvent se compenser, et donnent un titre exact.

Affinage des métaux précieux.

On donne ce nom à une opération exécutée en grand dans plusieurs usines, où l'on retire l'argent et l'or des alliages ternaires d'or, d'argent et de cuivre qu'on trouve dans le commerce. Cette opération consiste à traiter les alliages par l'acide sulfurique concentré et bouillant, qui dissout l'argent et le cuivre sans attaquer l'or; l'or étant séparé de la dissolution, on précipite l'argent au moyen du cuivre métallique, en sorte que les produits définitifs sont de l'or, de l'argent et du sulfate de cuivre.

L'argent contenant 1/2000 d'or peut être économiquement traité par ce procédé; aussi a-t-on pu retirer l'or des pièces d'argent fabriquées au commencement de ce siècle avant que les procédés d'affinage fussent aussi parfaits qu'ils le sont aujourd'hui.

Dorure.

Un grand nombre d'objets sont dorés au moyen de feuilles d'or qu'on fixe avec différents mordants. C'est ainsi qu'on dore le bois, le carton, le cuir, les grilles de fer, etc.

Pendant longtemps on dorait le cuivre et ses alliages au moyen d'un amalgame d'or qu'on appliquait sur les pièces parfaitement décapées: on chauffait pour volatiliser le mercure, et l'on obtenait une pellicule d'or adhérente dont l'épaisseur ne pouvait dépasser une certaine limite.

Ce mode de dorure est très-dangereux pour la santé des ouvriers; la volatilisation du mercure doit se faire dans des fours

ayant un bon tirage et placés dans des ateliers bien aérés.

Cette méthode est presque complètement remplacée par la dorure au trempé et par la dorure galvanique.

La dorure au trempé s'emploie surtout pour les bijoux de cuivre qu'on veut recouvrir d'une légère couche d'or; on se sert d'une dissolution de perchlorure d'or et de bicarbonate de potasse; il suffit de plonger dans cette liqueur pendant une demi-minute les objets préalablement décapés avec soin. Ils sont ensuite lavés à grande eau et séchés. Pour préparer ce bain, on dissout l'or dans l'eau régale; puis, après évaporation de l'excès d'acide, on redissout le chlorure d'or avec 7 fois son poids de bicarbonate de potasse, dans 130 fois son poids d'eau.

Les procédés galvaniques permettent de déposer sur un métal quelconque une couche d'or adhérente et dont l'épaisseur augmente à volonté. La dissolution d'or qui convient le mieux pour cet usage est le cyanure double d'or et de potassium.

Les objets doivent être décapés et soumis à des préparations variables avec la nature du métal; on les plonge dans le bain aurifère en les mettant en communication avec le pôle négatif d'une pile dont l'intensité doit être convenable. Au pôle positif de la pile est fixée une lame d'or, de sorte qu'à mesure que l'or de la dissolution se dépose à la surface des objets qui y sont plongés, il s'en dissout une quantité équivalente au pôle positif, et le bain conserve une composition à peu près constante. L'épaisseur de la couche d'or déposée dépend de la durée de l'immersion et de l'intensité du courant électrique.

On argente par des procédés analogues en remplaçant le bain aurifère par une dissolution de cyanure de potassium et d'argent, ou mieux de cyanure de calcium et d'argent.

On obtient aussi par les procédés galvaniques des dépôts de platine, de cuivre, de zinc, etc., ou même d'alliages métalliques, tels que le bronze et le laiton.

PLATINE. Pt.

Équiv. = 98, 57.

Le platine n'a été introduit en Europe que vers l'année 1740; son nom vient du mot espagnol *platina*, diminutif de *plata*, argent. Ce métal était connu depuis longtemps en Amérique, mais on n'en faisait aucun usage; ce n'est que depuis le commencement de ce siècle qu'il est employé dans les laboratoires de chimie et dans les arts.

Le platine forgé est presque aussi blanc que l'argent; il prend un grand éclat par le poli; il n'a ni saveur ni odeur; il est très-ductile et très-malléable; il occupe le cinquième rang parmi les

métaux pour la malléabilité et le troisième pour la ductilité. Un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 124 kilogrammes.

Le platine est plus mou que l'argent; mais des traces d'iridium augmentent sa dureté. Il est plus dur que le cuivre et moins dur que le fer. C'est le moins dilatable de tous les métaux. Sa densité varie entre 22 et 21,15, selon qu'il a été plus ou moins éceroui. La densité du platine fondu est égale à 21,15, suivant MM. Deville et Debray.

Le platine est infusible au feu de forge, mais il fond facilement au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, ou à la chaleur produite par une pile électrique. A la chaleur blanche, il se ramollit, se laisse forger, et peut se souder à lui-même comme le fer. Cette propriété est très-précieuse pour la fabrication des ustensiles de platine. Le platine fondu absorbe l'oxygène comme l'argent et roche par refroidissement.

Le platine n'est oxydé par l'air ni à froid ni à chaud. Il se combine directement avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le bore et le silicium, ainsi qu'avec les métaux très-fusibles, comme le zinc et le plomb. Il faut tenir compte de ces propriétés quand on emploie des vases de platine dans les laboratoires: ainsi, il faut éviter de chauffer des creusets de platine au contact du charbon, car la silice que contient celui-ci se réduit sous l'influence du charbon, et forme un siliciure de platine fusible. On évite cet inconvénient en introduisant le creuset de platine, pour le chauffer, dans un creuset de Hesse.

Les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique employés séparément sont sans action sur le platine.

Son véritable dissolvant est l'eau régale: 100 parties d'une eau régale, formée de 75 parties d'acide chlorhydrique à 15° et de 25 parties d'acide azotique à 35°, peuvent dissoudre 13,2 parties de platine.

Le platine est fortement attaqué par la potasse et la lithine, et plus difficilement par la soude. Un mélange de nitre et de potasse l'attaque très-rapidement. Il se produit une combinaison de bioxyde de platine avec l'alcali.

Le platine métallique se présente sous différents aspects.

Lorsqu'il provient de la calcination du chlorure de platine ammoniacal, il est spongieux, terne, d'un gris cendré: on le nomme alors *platine en éponge* ou *en mousse*. L'éponge de platine prend de l'éclat par le frottement.

Lorsque le platine se précipite d'une de ses dissolutions, il se présente quelquefois sous la forme d'une poudre noire que l'on nomme *noir de platine*. On peut préparer le noir de platine par différentes méthodes; celle que l'on suit ordinairement consiste

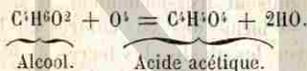
à dissoudre du protochlorure de platine dans une dissolution concentrée de potasse, et à verser peu à peu de l'alcool dans la liqueur chaude, qu'on remue continuellement jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence: il se dégage de l'acide carbonique, et le platine se précipite sous la forme d'une poussière noire que l'on fait bouillir successivement avec de l'alcool, de l'acide chlorhydrique, de la potasse, et, en dernier lieu, avec de l'eau (Liebig.)

L'éponge et le noir de platine peuvent, comme le charbon, condenser les gaz en dégageant de la chaleur, et déterminent, en présence de l'air, l'inflammation des gaz et des vapeurs combustibles. Nous avons vu que de la mousse ou du noir de platine introduits dans une éprouvette remplie d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène, y deviennent incandescents et déterminent la combinaison des deux gaz avec explosion.

Le noir de platine peut absorber jusqu'à 745 fois son volume d'hydrogène.

Par suite de cette propriété, le platine divisé détermine facilement certaines combinaisons. Nous rappellerons ici les principales réactions qui s'opèrent sous l'influence du noir ou de la mousse de platine.

L'alcool absorbe l'oxygène en présence du noir de platine, et se change en acide acétique:



Le deutoxyde d'azote et l'ammoniaque se changent en acide azotique, sous l'influence de la mousse de platine et d'un excès d'oxygène, et, réciproquement, les combinaisons de l'azote avec l'oxygène produisent toutes de l'eau et de l'ammoniaque, quand on les décompose par un excès d'hydrogène, en présence du platine divisé. (M. Kuhlmann.)

Le platine forgé ou fondu présente ces propriétés, bien qu'à un degré moindre. A une température élevée principalement, il détermine la combustion des gaz combustibles au contact de l'air. On le montre en plongeant dans un verre à pied contenant un mélange d'éther et d'alcool (fig. 65) une spirale de platine préalablement chauffée jusqu'au rouge. La spirale reste incandescente, tant qu'il reste de l'air pour brûler la vapeur d'éther.

Le platine du commerce n'est pas chimiquement pur et renferme toujours des traces d'osmium et un peu de silicium. Pour se procurer le métal à l'état de pureté, MM. Deville



Fig. 65.

et Debray conseillent de le fondre dans la chaux au milieu d'une atmosphère oxydante. Le métal s'affine et devient aussi doux que le cuivre.

Le platine forme deux oxydes qui ont pour formules : PtO — PtO^2 .

Protoxyde de platine. PtO .

Le protoxyde de platine n'est connu qu'à l'état d'hydrate; on l'obtient en précipitant par la potasse le protochlorure de platine; il se dépose sous la forme d'une poudre noire dont une partie reste en dissolution dans la potasse.

Le protoxyde de platine est très-peu stable; lorsqu'on le met sur des charbons ardents, il se réduit aussitôt. Il se dissout lentement dans les acides azotique, sulfurique, acétique, et les colore en brun. L'acide chlorhydrique bouillant le décompose en bichlorure et en platine métallique; lorsqu'il est récemment précipité, il se dissout dans la potasse et dans la soude.

Deutoxyde de platine. PtO^2 .

Cet oxyde est noir à l'état anhydre, son hydrate est d'un jaune brun, et ressemble au peroxyde de fer hydraté.

Il se décompose complètement à une température peu élevée, dégage de l'oxygène, et donne du platine métallique. Les corps combustibles le réduisent très-facilement. Il se dissout dans les principaux acides, et forme des sels colorés en brun.

Il se combine avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, et forme des sels dans lesquels il joue le rôle d'acide.

On obtient l'oxyde de platine en faisant bouillir le chlorure de platine avec un excès de potasse jusqu'à ce que le précipité jaune qui s'est formé d'abord, et qui est un chlorure double de platine et de potassium, disparaisse complètement dans un excès d'alcali; il se forme du chlorure de potassium et du platinate de potasse, qu'on neutralise alors par l'acide acétique. Le bioxyde de platine se précipite à l'état d'hydrate qui, à une température peu élevée, perd son eau et se change en bioxyde anhydre.

L'hydrate d'oxyde de platine ainsi obtenu est d'un brun jaune; il se dissout dans la potasse et la soude, et forme avec ces bases des *platmates* qui peuvent cristalliser par l'évaporation. (Frémy.)

Caractères distinctifs des sels de platine.

Sels de protoxyde.

Potasse. — Pas de précipité si la dissolution est étendue.

Ammoniaque. — Précipité vert.

Carbonate de potasse. — Précipité brun, qui ne se dépose qu'au bout d'un certain temps.

Carbonate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité noir.

Acide sulfhydrique et sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir.

Sels de deutoxyde.

Ces caractères se rapportent surtout au bichlorure de platine.

Potasse. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium; ce précipité est soluble à chaud dans un grand excès de potasse.

Soude. — Pas de précipité.

Ammoniaque. — Précipité jaune de chlorure double de platine et d'ammoniaque, soluble dans une grande quantité d'eau et dans un excès d'ammoniaque, donnant du platine en éponge par la calcination.

Carbonate de potasse. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité jaune de chlorure de platine ammoniacal.

Sels de potasse ou d'ammoniaque. — Précipités jaunes de chlorures doubles.

Carbonate de soude. — Pas de précipité.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité jaune rougeâtre.

Protochlorure d'étain. — Coloration brune très-intense. Le bichlorure de platine passe à l'état de protochlorure.

Acide sulfhydrique. — D'abord coloration et ensuite précipité noir de sulfure de platine.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir soluble dans un grand excès de réactif.

Zinc. — Précipité noir de platine métallique.

Les sels de platine se réduisent plus difficilement que les sels d'or. L'acide oxalique et le protochlorure de fer n'agissent pas sur eux, mais le formiate de soude et le sulfate de protoxyde de fer réduisent complètement le platine à l'ébullition.

Les sels de platine sont tous décomposés par la chaleur, et donnent du platine métallique.

Il suffit d'une très-petite quantité d'iridium ou d'osmium pour donner au chlorure ammoniaco-platinique une teinte rougeâtre.

Protochlorure de platine. $PtCl$.

Le protochlorure de platine est d'un brun verdâtre, insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air; cependant, lorsqu'on l'expose pendant longtemps à la lumière, il noircit à la surface. Il est

et Debray conseillent de le fondre dans la chaux au milieu d'une atmosphère oxydante. Le métal s'affine et devient aussi doux que le cuivre.

Le platine forme deux oxydes qui ont pour formules : PtO — PtO^2 .

Protoxyde de platine. PtO .

Le protoxyde de platine n'est connu qu'à l'état d'hydrate; on l'obtient en précipitant par la potasse le protochlorure de platine; il se dépose sous la forme d'une poudre noire dont une partie reste en dissolution dans la potasse.

Le protoxyde de platine est très-peu stable; lorsqu'on le met sur des charbons ardents, il se réduit aussitôt. Il se dissout lentement dans les acides azotique, sulfurique, acétique, et les colore en brun. L'acide chlorhydrique bouillant le décompose en bichlorure et en platine métallique; lorsqu'il est récemment précipité, il se dissout dans la potasse et dans la soude.

Deutoxyde de platine. PtO^2 .

Cet oxyde est noir à l'état anhydre, son hydrate est d'un jaune brun, et ressemble au peroxyde de fer hydraté.

Il se décompose complètement à une température peu élevée, dégage de l'oxygène, et donne du platine métallique. Les corps combustibles le réduisent très-facilement. Il se dissout dans les principaux acides, et forme des sels colorés en brun.

Il se combine avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, et forme des sels dans lesquels il joue le rôle d'acide.

On obtient l'oxyde de platine en faisant bouillir le chlorure de platine avec un excès de potasse jusqu'à ce que le précipité jaune qui s'est formé d'abord, et qui est un chlorure double de platine et de potassium, disparaisse complètement dans un excès d'alcali; il se forme du chlorure de potassium et du platinate de potasse, qu'on neutralise alors par l'acide acétique. Le bioxyde de platine se précipite à l'état d'hydrate qui, à une température peu élevée, perd son eau et se change en bioxyde anhydre.

L'hydrate d'oxyde de platine ainsi obtenu est d'un brun jaune; il se dissout dans la potasse et la soude, et forme avec ces bases des *platmates* qui peuvent cristalliser par l'évaporation. (Frémy.)

Caractères distinctifs des sels de platine.

Sels de protoxyde.

Potasse. — Pas de précipité si la dissolution est étendue.

Ammoniaque. — Précipité vert.

Carbonate de potasse. — Précipité brun, qui ne se dépose qu'au bout d'un certain temps.

Carbonate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité noir.

Acide sulfhydrique et sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir.

Sels de deutoxyde.

Ces caractères se rapportent surtout au bichlorure de platine.

Potasse. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium; ce précipité est soluble à chaud dans un grand excès de potasse.

Soude. — Pas de précipité.

Ammoniaque. — Précipité jaune de chlorure double de platine et d'ammoniaque, soluble dans une grande quantité d'eau et dans un excès d'ammoniaque, donnant du platine en éponge par la calcination.

Carbonate de potasse. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité jaune de chlorure de platine ammoniacal.

Sels de potasse ou d'ammoniaque. — Précipités jaunes de chlorures doubles.

Carbonate de soude. — Pas de précipité.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité jaune rougeâtre.

Protochlorure d'étain. — Coloration brune très-intense. Le bichlorure de platine passe à l'état de protochlorure.

Acide sulfhydrique. — D'abord coloration et ensuite précipité noir de sulfure de platine.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir soluble dans un grand excès de réactif.

Zinc. — Précipité noir de platine métallique.

Les sels de platine se réduisent plus difficilement que les sels d'or. L'acide oxalique et le protochlorure de fer n'agissent pas sur eux, mais le formiate de soude et le sulfate de protoxyde de fer réduisent complètement le platine à l'ébullition.

Les sels de platine sont tous décomposés par la chaleur, et donnent du platine métallique.

Il suffit d'une très-petite quantité d'iridium ou d'osmium pour donner au chlorure ammoniaco-platinique une teinte rougeâtre.

Protochlorure de platine. $PtCl$.

Le protochlorure de platine est d'un brun verdâtre, insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air; cependant, lorsqu'on l'expose pendant longtemps à la lumière, il noircit à la surface. Il est

soluble dans l'acide chlorhydrique, et donne une liqueur brune.

La chaleur le décompose complètement; les alcalis forment dans sa dissolution un précipité du protoxyde de platine hydraté.

Ce corps se combine facilement avec le chlorure de potassium, et avec le chlorhydrate d'ammoniaque, et forme des composés qu'on peut obtenir cristallisés.

On le prépare en dissolvant du platine dans l'eau régale, en évaporant la liqueur à sec, et chauffant le résidu avec précaution dans un bain d'huile à 200°, jusqu'à ce qu'il soit devenu insoluble dans l'eau. La moitié du chlore du bichlorure se dégage.

Bichlorure de platine. PtCl_2 .

Équiv. = 169,57.

Le bichlorure de platine est rouge-brun à l'état solide; ses dissolutions sont d'un jaune foncé; il a une saveur styptique, une réaction acide; il est plus soluble à chaud qu'à froid, et donne par l'évaporation une masse brune déliquescence. Il est très-soluble dans l'alcool; il forme avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate de chlorure de platine qui cristallise par le refroidissement et perd son acide par une évaporation prolongée. La chaleur le change d'abord en protochlorure, et ensuite en platine métallique.

Le bichlorure de platine, bouilli avec du carbonate de soude et du sucre ou avec de l'alcool, donne un précipité de métal divisé (noir de platine).

On le prépare en dissolvant du platine dans une eau régale formée de 2 p. d'acide chlorhydrique et 1 p. d'acide azotique, et en évaporant à sec pour chasser l'excès d'acide. On reprend ensuite par l'eau.

Le bichlorure de platine se combine avec presque tous les chlorures, et forme des composés auxquels on a donné le nom de *chloroplatinates*.

Chlorure double de potassium et de platine. — Chloroplatinate de potasse. $\text{PtCl}_2, \text{KCl}$.

On obtient ce composé en précipitant le chlorure de platine par le chlorure de potassium. Il est jaune, à peine soluble dans l'eau: il se dissout dans 144 p. d'eau froide. Il est entièrement insoluble dans l'alcool absolu; il se dissout dans 12083 p. d'alcool à 97°,5 centésim., et dans 1053 p. d'alcool à 55° centésim. Il est plus soluble dans l'eau bouillante ou dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique; il se dépose de sa dissolution en petits cristaux octaédriques. Sa dissolution est neutre aux réactifs colorés. C'est ce composé qui, en raison de son peu de solubilité dans l'eau froide, sert souvent à caractériser les sels de potasse ou les sels de platine.

Il se décompose par la chaleur et laisse un résidu de platine mêlé de chlorure de potassium qu'on peut enlever par l'eau.

Lorsqu'on ajoute à ce sel un chlorure alcalin et qu'on chauffe fortement le mélange, on obtient un résidu de platine en cristaux brillants et réguliers. (M. Jacquelin.)

Chlorure double d'ammonium et de platine. — Chloroplatinate d'ammoniaque. $\text{PtCl}_2, \text{NH}_4\text{H}^2$, ou $\text{PtCl}_2, \text{A}^3\text{H}^4\text{Cl}$.

Ce composé ressemble beaucoup au chloroplatinate de potasse; il est jaune, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il cristallise en octaèdres par le refroidissement. Il se décompose par la chaleur, et laisse un résidu de platine spongieux.

Ce corps joue un grand rôle dans la fabrication du platine; c'est à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque qu'on précipite le platine de ses dissolutions; ce composé donne par la calcination le métal pur.

Il faut 26535 parties d'alcool à 77°,5 centésimaux pour dissoudre une seule partie de chloroplatinate d'ammoniaque. Il n'en faut plus que 665 p. quand l'alcool contient 45 p. 100 d'eau. La présence de l'acide chlorhydrique augmente un peu cette solubilité. (M. Frénésius.)

Il existe encore un grand nombre de chloroplatinates; ceux de baryum, de strontium, de magnésium, de calcium, sont solubles et peuvent cristalliser.

Les autres chloroplatinates métalliques sont en général insolubles dans l'eau.

Cyanure de platine (PtCy), et platinocyanures. ($\text{PtCy}, \text{MCy} + \text{Aq}$).

Le cyanure de platine s'obtient en soumettant à la distillation un cyanure double de mercure et de platine; du mercure et du cyanogène se dégagent; le résidu pulvérulent, jaune-verdâtre, est du cyanure de platine, PtCy .

Le cyanure de platine peut s'unir aux différents cyanures métalliques et donner des composés qui portent le nom de platinocyanures.

Pour préparer les différents platinocyanures, on ajoute à une solution bouillante de bichlorure de platine du cyanure de potassium, jusqu'à ce que le précipité jaune qui se produit tout d'abord soit complètement dissous. Lorsque la liqueur est refroidie, on ajoute du sulfate de cuivre bien neutre; il se précipite du platinocyanure de cuivre, qu'on lave, puis qu'on met en suspension dans l'eau et qu'on décompose par un courant d'hydrogène sulfuré. En filtrant, on sépare le sulfure de cuivre et l'on obtient une solution d'acide platinocyanhydrique.

A l'aide de cet acide, il est facile de préparer les différents platino-cyanures en le saturant par les carbonates correspondants. Plusieurs de ces composés cristallisent facilement; le plus remarquable est le platino-cyanure de magnésium dont les cristaux paraissent rouges par transmission et verts par réflexion.

Extraction du platine et séparation des métaux qui l'accompagnent.

Le minerai de platine se rencontre dans les sables d'alluvion où l'on trouve de l'or, et, dans certaines localités, des diamants.

Les principales mines exploitées sont celles du Pérou, dans les provinces de Ghoco, de Novita et de Santa Rita. Il se rencontre aussi à Barbacoas (Colombie), Mato-Grosso (Brésil), Carthagène (Nouvelle-Grenade), dans la rivière d'Yaki (Saint-Domingue). En 1823 on a découvert du platine en Sibérie, au pied des monts Ourals, et on a signalé récemment le platine dans les sables aurifères et diamantifères de Bornéo.

Le minerai de platine est formé de grains irréguliers de platine métallique, mélangé d'osmium d'iridium, d'or, de fer titané, d'oxyde de fer magnétique et de sable. Les grains de platine renferment, outre le platine, de l'iridium, du palladium et du fer. L'osmium d'iridium, qui se trouve dans ces minerais sous forme de paillettes, contient du rhodium, du ruthénium, du fer et du cuivre.

Pour retirer le platine de son minerai, on sépare le sable par des lavages, puis on le traite d'abord par l'eau régale faible qui dissout l'or et le fer, puis par l'eau régale concentrée qui dissout presque tout le platine, ainsi que du palladium, de l'iridium et un peu de rhodium; l'osmium d'iridium reste à peu près inattaqué; l'osmium attaqué s'est transformé en acide osmique volatil.

Les vapeurs qui se produisent pendant cette attaque par l'eau régale doivent être dirigées dans une cheminée dont le tirage est très-actif, car l'acide osmique est très-délétère.

La liqueur résultant de l'action de l'eau régale forte est neutralisée par du carbonate de soude, puis traitée par du cyanure de mercure: il se forme un précipité blanc de cyanure de palladium, que l'on sépare par décantation.

Ce précipité calciné donne du palladium.

La liqueur précédente est ensuite additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque. Le précipité qui se forme contient du chlorure double de platine et d'ammonium avec un peu de chlorure double d'iridium et d'ammonium et de chlorure double de rhodium et d'ammonium.

Le précipité de chloroplatinate d'ammoniaque, après avoir été

lavé avec de l'eau froide pure ou légèrement alcoolisée, est séché et calciné à la température du rouge sombre; il laisse le platine sous forme spongieuse.

Pour convertir la mousse de platine en platine malléable, et en faire des lames, des barres, des fils, etc., on la réduit en poussière avec les mains, on la délaye dans l'eau et on la fait passer à travers un tamis. Les parties qui restent sur le tamis sont broyées dans un mortier de bois.

On doit éviter l'emploi de corps durs qui bruniraient quelques parcelles de platine et les empêcheraient ensuite de prendre de la cohésion.

La boue de platine ainsi préparée est introduite dans un cylindre de laiton de forme légèrement conique, qui est fermé à sa partie inférieure par un bouchon d'acier; on comprime alors lentement la poussière métallique au moyen d'un piston de bois, qui est remplacé ensuite par un piston métallique; l'eau se sépare du platine, qui devient de plus en plus cohérent; on le comprime ensuite au moyen d'une forte presse.

Quand la pression a été poussée aussi loin que possible, on ôte le bouchon, on enlève la masse de platine qui a pris beaucoup de densité. On la chauffe peu à peu jusqu'au rouge-blanc dans un creuset de terre, on la porte sur une enclume où on la frappe légèrement avec un marteau. On la fait rougir de nouveau et ensuite on la forge.

M. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont substitué à ce mode d'agrégation long et pénible, le procédé de fusion dans un four en chaux vive. Ils ont appliqué la même méthode à la revivification du platine ayant déjà servi. Le métal est introduit peu à peu dans une coupelle de chaux vive fermée par un couvercle de même matière. Un chalumeau à gaz de l'éclairage, alimenté par de l'oxygène, pénètre dans la partie centrale de la voûte de cette espèce de fourneau à réverbère (fig. 66). — Le métal, une fois fondu, peut être coulé dans une lingotière en fer au fond de laquelle on a placé une lame de platine, pour empêcher la fusion du moule au moment de la coulée. — La chaux joue dans ces fours un rôle chimique important; elle agit sur les impuretés dont on a intérêt à débarrasser le platine, c'est un affinage et même un affinage très-complet.

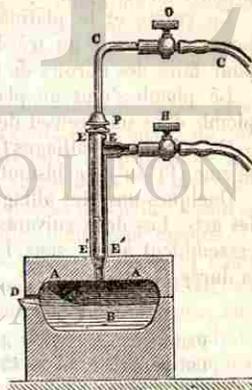


Fig. 66.

La fusion de 1 kilogramme de platine et son affinage nécessitent la dépense de 55 litres d'oxygène, et du double de gaz d'éclairage, dans l'appareil dont il est fait mention ici.

La fusion directe du minerai de platine donne un alliage de platine, de rhodium et d'iridium plus inattaquable que le platine par l'eau régale.

Avant qu'on connût les procédés actuels de fabrication du platine, un orfèvre de Paris, nommé Janetti, était parvenu à retirer ce métal d'un minerai de platine, et à faire des instruments pour les usages des arts et les recherches de laboratoires. Il fondait 3 parties de minerai de platine avec 6 parties d'acide arsénieux et 2 parties de potasse. Il obtenait ainsi un alliage d'arsenic et de platine dont il chassait l'arsenic par le grillage, et qu'il transformait en platine malléable en le forgeant à une température rouge avec des précautions convenables.

Alliages de platine.

Le platine se combine avec un grand nombre de métaux.

On obtient un alliage de platine et de potassium en chauffant ensemble ces deux métaux; cet alliage est décomposé par l'eau et donne naissance à des paillettes noires que l'on considère en général comme un hydrure de platine.

Le fer se combine avec le platine en toutes proportions, et forme des alliages qui se laissent aplatir sous le marteau, et peuvent prendre un beau poli.

Le cuivre et le platine s'unissent très-facilement. Ces alliages peuvent recevoir un très-beau poli, et sont employés quelquefois pour faire des miroirs de télescope.

Le plomb s'unit au platine; aussi ne doit-on jamais fondre du plomb dans un creuset de platine.

On connaît des alliages formés par le platine avec l'étain (Pt^3Sn^3), le zinc (Pt^2Zn^3), le bismuth, l'antimoine, l'or, etc.

Quelques-uns des alliages de platine peuvent être utilisés dans les arts. Les deux suivants, par exemple, indiqués par M. Bolzani, ressemblent à l'or, sous le rapport de la couleur, de l'éclat et de la durée :

I.		II.	
Platine	3	Platine	2
Cuivre	13	Argent	1
		Laiton	2
		Nickel	1
		Cuivre	5

On modifie ces proportions suivant la couleur qu'on veut avoir.

Le platine spongieux s'unit au mercure, mais ce métal est sans action sur le platine forgé.

L'amalgame de platine, traité par l'acide azotique, donne une dissolution qui contient de l'azotate de bioxyde de platine. (Levol.)

Le platine et l'argent se combinent aussi en toutes proportions; lorsque l'argent se trouve dans un alliage en quantité suffisante, il rend le platine complètement soluble dans l'acide azotique.

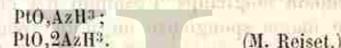
Une très-petite quantité de platine durcit l'argent.

Quand les alliages d'argent contiennent du platine, on ne peut en déterminer le titre exact par la coupellation. Le platine produit une *surcharge* considérable dans les boutons d'essai. Cette surcharge, qui peut être de 10 à 12 millièmes dans les alliages d'argent contenant un cinquième de platine, augmente encore avec la proportion de platine.

Ces alliages sont sujets à la liquation.

Combinaisons ammoniaco-platiniques.

Le protoxyde de platine peut s'unir à l'ammoniaque de manière à former deux bases bien définies :



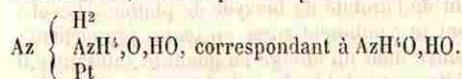
Le protochlorure de platine, traité par l'ammoniaque, donne un composé cristallin de couleur verte qui a pour formule $PtCl, AzH^3$, auquel on donne le nom de protochlorure de platine ammoniacal ou *sel vert de Magnus*. Si l'on continue l'action de l'ammoniaque sur ce composé, en portant le liquide à l'ébullition, il se dissout et la solution évaporée laisse déposer des cristaux jaunes volumineux ayant pour composition, suivant M. Reiset, $PtCl + 2AzH^3 + HO$.

La dissolution de ce sel, additionnée de sulfate d'argent, produit un précipité blanc de chlorure d'argent; il se forme en même temps un nouveau composé $(PtO, 2AzH^3)SO^3$. En traitant ce sulfate par l'eau de baryte jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, et évaporant la liqueur dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, on obtient une masse formée d'aiguilles d'un blanc opaque. C'est une base énergique, comparable à la potasse, déplaçant l'ammoniaque de ses combinaisons; elle a pour formule $PtO, 2AzH^3 + HO$.

Lorsqu'on soumet cette base à une chaleur ménagée, elle se boursouffle, dégage de l'ammoniaque, de l'eau, et le produit résultant de cette action est une autre base ayant pour composition PtO, AzH^3 , et pouvant donner toute une série de sels.

Cette dernière base peut être considérée comme dérivant de l'oxyde d'ammonium et être formulée $Az \left\{ \begin{array}{l} H^3 \\ Pt, O \end{array} \right.$, tandis que la première dériverait de l'oxyde d'ammonium hydraté dans lequel deux équivalents d'hydrogène seraient remplacés, l'un par de

l'ammonium, l'autre par du platine et serait représentée ainsi :



OSMIUM, Os.

Équiv. = 99,41.

Ce métal a été découvert en 1803 par Tennant.

Son nom vient de *osmè*, *odeur*, à cause de l'odeur très-prononcée de l'acide osmique.

Il est contenu dans la mine de platine en combinaison avec l'iridium. Le procédé d'extraction le plus simple consiste à griller l'osmiure d'iridium dans un courant d'air; l'osmium formant avec l'oxygène un composé très-volatil, l'acide osmique, celui-ci distille. On le condense dans une série de ballons reliés entre eux. L'acide osmique une fois obtenu, on le réduit par l'hydrogène ou par l'action du zinc sur la solution chlorhydrique.

Pendant longtemps l'osmium n'a été obtenu que sous forme d'une masse spongieuse ou d'une poudre noire. MM. Deville et Debray, sont parvenus récemment à le préparer sous différents états rappelant les différents états du silicium et du bore.

L'osmium est le plus dense et le moins fusible des métaux du platine; sa densité est de 21,4.

Calciné à l'air, l'osmium se transforme en acide osmique.

L'acide azotique concentré le dissout avec dégagement de vapeurs rutilantes, et produit de l'acide osmique. L'osmium se dissout dans l'eau régale.

Il est attaqué par les alcalis et par le nitre, et transformé en osmiate.

L'examen des caractères chimiques de l'osmium conduit à ranger ce corps plutôt parmi les métalloïdes que parmi les métaux. MM. Deville et Debray le rapprochent du silicium.

L'osmium se combine avec l'oxygène en plusieurs proportions et forme les composés suivants :

Protoxyde.....	OsO;
Sesquioxyde.....	Os ² O ³ ;
Bioxyde.....	OsO ² ;
Acide osmieux.....	OsO ³ ;
Acide osmique.....	OsO ⁴ .

Nous ne parlerons que des acides osmique et osmieux.

Acide osmique. OsO⁴.

Équiv. = 131,41.

L'acide osmique est le composé d'osmium le plus remarquable; on l'obtient : 1° en faisant chauffer de l'osmium dans l'air ou dans

l'oxygène; 2° en attaquant l'osmium par l'acide azotique; 3° en décomposant un osmiate par les acides.

Propriétés. — L'acide osmique est incolore; il cristallise en longs prismes réguliers, brillants et flexibles. Il a une odeur de raifort très-piquante, qui excite la toux, cause des douleurs aux yeux, paralyse pendant quelque temps le sens de l'odorat. L'acide osmique doit être considéré comme un corps très-dangereux; il agit rapidement sur la peau qu'il recouvre de dartres. Il fond vers 40° en un liquide incolore et bout à une température voisine de 100°. Il est très-soluble dans l'eau : cette dissolution s'opère cependant assez lentement; l'alcool et l'éther le dissolvent aussi avec facilité, mais le réduisent au bout de quelques heures. Sa dissolution aqueuse, abandonnée à l'air, s'affaiblit en laissant dégager de l'acide osmique.

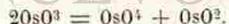
L'acide osmique est un oxydant énergique : il décolore l'indigo, transforme l'alcool en aldéhyde et acide acétique; il tache la peau et le linge en noir; une dissolution de tannin le réduit complètement en le faisant passer par des teintes bleues et pourpres qui sont souvent d'une grande richesse.

Plusieurs métaux, tels que le zinc, le fer, l'étain, le cuivre, le réduisent complètement et précipitent l'osmium à l'état métallique.

L'acide osmique se dissout dans les alcalis en donnant des solutions jaunes ou rouges, inodores à froid, mais émettant des vapeurs d'acide osmique à chaud. Par l'évaporation, on obtient des résidus solides que Berzélius envisageait comme des osmiates, et qui, pour M. Claus, sont des osmites.

Acide osmieux. OsO³.

L'acide osmieux (1), semblable aux acides azoteux, hyposulfureux, etc., n'a pu être isolé : il n'est connu qu'en combinaison avec les bases; dès qu'on cherche à l'en retirer, il se décompose en acide osmique et en deutoxyde d'osmium :



L'osmite de potasse a pour formule : OsO³,KO,2HO; il se réduit lorsque l'osmiate de potasse est mis en contact avec un corps réducteur, de l'alcool, par exemple.

L'osmite de potasse se présente sous la forme d'une poudre cristalline rose, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, inaltérable dans l'air sec; mais il se change, sous l'influence de l'eau et de l'air, en osmiate alcalin.

Le chlore le transforme en osmiate et en deutoxyde d'osmium.

Les acides, même les plus faibles, le décomposent en précipitant du deutoxyde d'osmium et dégagent de l'acide osmique.

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques.*

Le chlorhydrate d'ammoniaque décompose à froid l'osmite de potasse, et forme un sel jaune à peine soluble dans l'eau qui, a pour formule : (ClH, AzH^3) , (OsO^2, AzH^3) . Ce composé doit être considéré comme une combinaison de chlorhydrate d'ammoniaque et d'osmium. Lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène, il dégage de l'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque, et laisse un résidu d'osmium métallique.

Caractères distinctifs des sels d'osmium.

Nous donnons ici les caractères des sels que l'on obtient en dissolvant le deutoxyde d'osmium dans les acides, ou en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de chlorure de potassium et d'osmium.

Potasse. — Précipité noir, se formant au bout d'un certain temps, surtout par l'ébullition.

Ammoniaque. — Précipité brun, qui ne se produit pas immédiatement.

Carbonate de potasse. — Précipité brun, qui n'apparaît qu'au bout de quelque temps.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Précipité rouge.

Acide oxalique, cyanoferrure de potassium, cyanoferride de potassium, sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité blanc jaunâtre.

Tannin. — A chaud, coloration bleue, mais point de précipité.

Iodure de potassium. — Coloration rouge pourpre foncé.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun jaunâtre, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité d'un blanc jaunâtre, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité brun, incomplet, d'osmium métallique.

IRIDIUM. Ir.

Équiv. = 98,57.

La découverte de ce métal date de 1803; elle a été faite simultanément par Tennant et Collet-Descotil. Ses propriétés ont été d'abord examinées par Vauquelin et Foureroy, ensuite par Berzelius, et plus récemment enfin par MM. Claus, Deville et Debray. On lui a donné le nom d'*iridium* à cause de la variété des couleurs que présentent ses dissolutions.

L'iridium obtenu en calcinant le chlorure double ammoniacal ressemble au platine en éponge, et prend un éclat métallique quand on le frotte avec un corps dur. La densité de l'iridium

fondue a été trouvée égale à 21,15 par MM. Deville et Debray. Elle serait donc la même que celle du platine.

Il n'est ni ductile ni malléable; il est complètement fixe et infusible au feu de forge.

On ne peut le fondre dans l'appareil qui sert à la fusion du platine qu'en employant le mélange d'hydrogène pur et d'oxygène; il roche comme le platine.

Les acides, et même l'eau régale, ne dissolvent pas sensiblement l'iridium; cependant il est attaqué facilement par l'eau régale, lorsqu'il se trouve allié au platine.

Les alcalis au contact de l'air et le nitre l'oxydent sous l'influence d'une température élevée; il en est de même du bisulfate de potasse; il donne alors une masse vert-noirâtre qui se dissout dans l'eau avec une couleur indigo lorsqu'il est pur. Il est attaqué par le chlore, qui le transforme en sesqui-chlorure. Il s'allie avec la plupart des métaux, et paraît avoir surtout une grande affinité pour l'osmium.

L'iridium s'extrait de l'osmiure d'iridium qui reste inaltéré dans l'attaque du minerai de platine par l'eau régale. On fond cet osmiure avec 6 fois son poids de zinc dans un creuset brasqué, puis on chauffe de manière à volatiliser tout le zinc. L'osmiure, primitivement très-dur, reste alors sous forme d'éponge facile à pulvériser.

L'osmiure en poudre est chauffé au rouge avec quatre fois son poids de bioxyde de baryum et une fois son poids d'azotate de baryte. La masse est ensuite traitée par l'eau régale et portée à l'ébullition; l'osmium est chassé à l'état d'acide osmique. Lorsque la liqueur est évaporée à sec, on reprend par l'eau chaude et on obtient une solution jaune contenant l'iridium, le rhodium, et le ruthénium. En y ajoutant du chlorhydrate d'ammoniaque, on précipite le ruthénium et l'iridium à l'état de chlorures doubles.

Pour séparer ces deux métaux, on calcine ces chlorures doubles et on obtient une sorte d'éponge que l'on chauffe dans un creuset d'argent avec un mélange de potasse et de nitre. Le ruthénium se dissout, et en reprenant par l'eau, on isole l'oxyde d'iridium qu'il suffit de réduire par l'hydrogène.

L'iridium se combine avec l'oxygène en quatre proportions et forme les oxydes suivants :

Protoxyde.....	IrO;
Sesquioxyde.....	Ir ² O ³ ;
Bioxyde.....	IrO ² ;
Acide iridique.....	IrO ³ .

Ces oxydes, obtenus par voie indirecte sont irréductibles par la chaleur.

Ces composés sont sans intérêt.

Caractères des sels d'iridium formés par le deutoxyde.

Les solutions de ces sels sont ordinairement rouge-brun foncé.

Potasse. — Un excès de potasse décolore la liqueur et ne produit qu'un faible précipité noir. Lorsqu'on expose la dissolution à l'air, elle prend bientôt une teinte d'un très-beau bleu.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge-brun qui se dissout ensuite peu à peu; la liqueur se colore alors en bleu au contact de l'air.

Cyanoferrure de potassium. — Ce réactif décolore la liqueur.

Sulfate de protoxyde de fer. — Même réaction.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun clair.

Acide sulfhydrique. — Ce réactif décolore d'abord la liqueur et forme ensuite un précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, complètement soluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité d'iridium métallique sous la forme d'une poudre noire.

RHODIUM. Rh.

Équiv. = 52,16.

Ce métal a été découvert en 1804 par Wollaston, qui lui a donné le nom de *rhodium*, à cause de la couleur rose de ses sels.

Il est d'un gris blanc, ductile, mais beaucoup moins que le platine; son aspect est le même que celui de l'aluminium.

Il est moins fusible que ce dernier métal; MM. Deville et Debray ont pu effectuer sa fusion en employant les appareils qu'ils ont fait connaître pour la fusion du platine. Le rhodium s'oxyde superficiellement pendant cette opération et roche par le refroidissement.

Lorsqu'on chauffe le métal pulvérulent à l'air, il se transforme en oxyde, mais celui-ci se réduit à une température plus élevée.

Sa densité est égale à 12,1.

Le rhodium est attaqué par le chlore rouge.

Lorsqu'il est pur, il est inattaquable par les acides les plus forts, même par l'eau régale; mais il se dissout facilement dans l'eau régale lorsqu'il est allié à d'autres métaux.

Le nitre et la potasse le transforment en sesquioxyde. Le bisulfate de potasse attaque le rhodium et produit du sulfate double de rhodium et de potasse.

Le rhodium peut être obtenu dans le traitement de l'osmiure d'iridium que nous avons décrit précédemment pour l'extraction de l'iridium. Nous avons vu que la solution de l'osmiure d'iridium dans l'eau régale était traitée par le sel ammoniac, qui précipite le ruthénium et l'iridium à l'état de chlorures doubles. La liqueur

retient le rhodium; il suffit de l'évaporer, de traiter le résidu chauffé par un courant d'hydrogène, puis de le laver avec de l'acide chlorhydrique pour en séparer le fer et le cuivre. On obtient ainsi le rhodium métallique.

On peut encore extraire le rhodium des résidus platinifères en opérant de la façon suivante: on commence par séparer, au moyen du nitre, la plus grande partie de l'iridium qui se trouve dans ces résidus, puis on les mélange avec un grand excès de chlorure de sodium; le tout est introduit dans un tube de verre et soumis à l'action du chlore sec. La température ne doit pas dépasser le rouge sombre; il se forme du chlorure double de sodium et de rhodium. La masse, reprise par l'eau, donne une liqueur d'un rouge foncé qui, par l'évaporation, abandonne des cristaux octaédriques violets du chlorure double mentionné. Ces cristaux renferment 29 pour 100 de rhodium. Pour en retirer ce métal, on peut décomposer le chlorure par le zinc ou bien le calciner dans un courant d'hydrogène. On peut également le traiter par du sel ammoniac en dissolution concentrée; la liqueur évaporée donne de beaux prismes de chlorure double ammoniacal, qui laissent par la calcination du rhodium métallique pur. (Fremy.)

Les combinaisons du rhodium avec l'oxygène sont, d'après M. Claus, au nombre de quatre, savoir:

Protoxyde de rhodium.....	RhO;
Sesquioxyde.....	Rh ² O ³ ;
Bioxyde.....	RhO ² ;
Acide iridique.....	RhO ³ .

Caractères des sels de sesquioxyde de rhodium.

Ces sels sont ordinairement colorés en rose; ils se comportent de la manière suivante avec les réactifs.

Potasse. — Précipité jaune-brun d'oxyde hydraté qui ne se dépose que par l'ébullition.

Ammoniaque. — Précipité jaune qui ne se forme pas immédiatement.

Carbonates de potasse et d'ammoniaque. — Précipité jaune, qui se produit au bout de quelque temps.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium, phosphates de soude, acide oxalique, sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Coloration brune et précipité jaune-brun dans les solutions concentrées.

Iodure de potassium. — Coloration foncée après quelque temps.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun se formant lentement.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité noir de rhodium métallique.

Caractères des sels d'iridium formés par le deutoxyde.

Les solutions de ces sels sont ordinairement rouge-brun foncé.

Potasse. — Un excès de potasse décolore la liqueur et ne produit qu'un faible précipité noir. Lorsqu'on expose la dissolution à l'air, elle prend bientôt une teinte d'un très-beau bleu.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge-brun qui se dissout ensuite peu à peu; la liqueur se colore alors en bleu au contact de l'air.

Cyanoferrure de potassium. — Ce réactif décolore la liqueur.

Sulfate de protoxyde de fer. — Même réaction.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun clair.

Acide sulfhydrique. — Ce réactif décolore d'abord la liqueur et forme ensuite un précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, complètement soluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité d'iridium métallique sous la forme d'une poudre noire.

RHODIUM. Rh.

Équiv. = 52,16.

Ce métal a été découvert en 1804 par Wollaston, qui lui a donné le nom de *rhodium*, à cause de la couleur rose de ses sels.

Il est d'un gris blanc, ductile, mais beaucoup moins que le platine; son aspect est le même que celui de l'aluminium.

Il est moins fusible que ce dernier métal; MM. Deville et Debray ont pu effectuer sa fusion en employant les appareils qu'ils ont fait connaître pour la fusion du platine. Le rhodium s'oxyde superficiellement pendant cette opération et roche par le refroidissement.

Lorsqu'on chauffe le métal pulvérulent à l'air, il se transforme en oxyde, mais celui-ci se réduit à une température plus élevée.

Sa densité est égale à 12,1.

Le rhodium est attaqué par le chlore rouge.

Lorsqu'il est pur, il est inattaquable par les acides les plus forts, même par l'eau régale; mais il se dissout facilement dans l'eau régale lorsqu'il est allié à d'autres métaux.

Le nitre et la potasse le transforment en sesquioxyde. Le bisulfate de potasse attaque le rhodium et produit du sulfate double de rhodium et de potasse.

Le rhodium peut être obtenu dans le traitement de l'osmium d'iridium que nous avons décrit précédemment pour l'extraction de l'iridium. Nous avons vu que la solution de l'osmium d'iridium dans l'eau régale était traitée par le sel ammoniac, qui précipite le ruthénium et l'iridium à l'état de chlorures doubles. La liqueur

retient le rhodium; il suffit de l'évaporer, de traiter le résidu chauffé par un courant d'hydrogène, puis de le laver avec de l'acide chlorhydrique pour en séparer le fer et le cuivre. On obtient ainsi le rhodium métallique.

On peut encore extraire le rhodium des résidus platinifères en opérant de la façon suivante: on commence par séparer, au moyen du nitre, la plus grande partie de l'iridium qui se trouve dans ces résidus, puis on les mélange avec un grand excès de chlorure de sodium; le tout est introduit dans un tube de verre et soumis à l'action du chlore sec. La température ne doit pas dépasser le rouge sombre; il se forme du chlorure double de sodium et de rhodium. La masse, reprise par l'eau, donne une liqueur d'un rouge foncé qui, par l'évaporation, abandonne des cristaux octaédriques violets du chlorure double mentionné. Ces cristaux renferment 29 pour 100 de rhodium. Pour en retirer ce métal, on peut décomposer le chlorure par le zinc ou bien le calciner dans un courant d'hydrogène. On peut également le traiter par du sel ammoniac en dissolution concentrée; la liqueur évaporée donne de beaux prismes de chlorure double ammoniacal, qui laissent par la calcination du rhodium métallique pur. (Fremy.)

Les combinaisons du rhodium avec l'oxygène sont, d'après M. Claus, au nombre de quatre, savoir:

Protoxyde de rhodium.....	RhO;
Sesquioxyde.....	Rh ² O ³ ;
Bioxyde.....	RhO ² ;
Acide iridique.....	RhO ³ .

Caractères des sels de sesquioxyde de rhodium.

Ces sels sont ordinairement colorés en rose; ils se comportent de la manière suivante avec les réactifs.

Potasse. — Précipité jaune-brun d'oxyde hydraté qui ne se dépose que par l'ébullition.

Ammoniaque. — Précipité jaune qui ne se forme pas immédiatement.

Carbonates de potasse et d'ammoniaque. — Précipité jaune, qui se produit au bout de quelque temps.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium, phosphates de soude, acide oxalique, sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Coloration brune et précipité jaune-brun dans les solutions concentrées.

Iodure de potassium. — Coloration foncée après quelque temps.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun se formant lentement.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité noir de rhodium métallique.

Hydrogène. — Réduit à chaud, par voie sèche, toutes les combinaisons du rhodium.

Sulfites alcalins. — Décoloration et formation de précipités presque blancs.

Azotates de protoxyde de mercure, d'argent, de plomb. — Ces sels donnent dans les solutions de sesquichlorure de rhodium, des précipités roses de chlorures doubles. Ces réactions sont caractéristiques.

PALLADIUM. Pd.

Équiv. = 53,24.

Ce métal fut découvert en 1803 par Wollaston. Il est d'un blanc gris qui rappelle plutôt la couleur de l'argent que celle du platine. Sa densité est 11,3 lorsqu'il est fondu, et 11,86 quand il a été laminé ou martelé. Il possède à peu près la dureté du platine. Il est ductile, mais moins que ce dernier métal. De tous les métaux du platine, c'est le plus fusible; cependant il est difficile de le fondre dans un fourneau à vent.

Au chalumeau à gaz de l'éclairage et oxygène, le palladium fond avec une extrême facilité et se volatilise en produisant des vapeurs vertes qui se condensent en une poussière de couleur bistre, mélange de métal et de son oxyde. Si on le fond dans une atmosphère oxydante, il roche comme l'argent au moment de sa solidification. Seulement l'oxygène ne se dégageant qu'au moment où la couche supérieure du métal est figée, le lingot qui a roché est caverneux quoique sa surface soit parfaitement régulière.

Lorsqu'on chauffe le palladium au contact de l'air, il devient bleu; cette coloration est due à la production d'une petite quantité d'oxyde qui se réduit ensuite lorsqu'on élève la température.

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés attaquent peu le palladium à chaud, surtout le dernier; ils prennent cependant une couleur plus ou moins rouge. L'acide nitrique chaud le dissout très-bien en donnant une solution rouge brunâtre. L'eau régale le dissout avec la plus grande facilité. Sa surface est noircie par la teinture d'iode, qui est sans action sur le platine. Ses propriétés chimiques le rapprochent de l'argent.

Il se combine directement avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le chlore; c'est de tous les métaux celui qui a le plus d'affinité pour le cyanogène.

Il s'allie à un grand nombre de métaux en produisant quelquefois un dégagement subit de lumière.

Le palladium en lames minces obtenues en décomposant le chlorure par la pile absorbe 982 fois son volume de gaz hydrogène, c'est-à-dire 1 équivalent d'hydrogène pour 1 équivalent de palladium. Il se forme dans ce cas un composé défini qui a pour composition Pd²H.

Le palladium s'extrait, comme nous l'avons vu, de la mine de platine. Pour cela, on neutralise par du carbonate de soude la liqueur résultant de l'action de l'eau régale forte sur ce minerai, puis on ajoute du cyanure de mercure. Il se forme un précipité blanc de cyanure de palladium, que l'on sépare par décantation. Il suffit de calciner ce cyanure pour obtenir le palladium métallique.

Le palladium est employé pour faire des graduations sur des instruments de précision. Il présente l'avantage d'être aussi blanc que l'argent, et de ne pas noircir par les émanations sulfureuses.

Le palladium se combine avec l'oxygène en deux proportions: on connaît un protoxyde qui a pour formule PdO, et un deut-oxyle qui a pour composition PdO².

Caractères des sels de protoxyde de palladium.

Les sels de protoxyde de palladium sont d'un brun rouge; ils se reconnaissent aux caractères suivants:

Potasse. — Précipité jaune-brun de sous-sel, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité couleur de chair avec le chlorure de palladium, pas de précipité avec le nitrate.

Carbonate de potasse. — Précipité brun.

Phosphate de soude. — Précipité brun.

Cyanoferrure de potassium. — D'abord il ne se forme pas de précipité, et au bout de quelque temps la liqueur se prend en gelée.

Cyanoferride de potassium. — Même réaction.

Cyanure de mercure. — Précipité blanc de cyanure de palladium, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque.

Sulfate de protoxyde de fer. — Réduction de palladium, si les solutions sont neutres.

Iodure de potassium. — Précipité noir.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité de palladium métallique sous la forme d'une poudre noire.

RUTHÉNIUM. Ru.

Équiv. = 52,16.

Ce métal, entrevu par M. Osann, a été découvert par M. Claus, en 1846, dans les minerais de platine et principalement dans l'osmiure d'iridium, qui en contient quelquefois 5 à 6 pour 100.

Le ruthénium présente une grande analogie avec l'iridium; il est, comme lui, cassant, réfractaire et à peine attaqué par l'eau régale.

C'est, après l'osmium, le métal le plus réfractaire; il faut le dard le plus vif du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène pour en fondre de petites quantités. Dans cette opération, il se forme une certaine quantité de bioxyde de ruthénium qui recouvre le métal ou qui se sublime.

Il est inattaquable par le bisulfate de potasse, mais il est facilement attaqué par la potasse en fusion, additionnée d'un peu de nitre : on obtient une masse fondue verte à chaud et jaunissant à froid; la solution du produit est orangée et très-altérable; elle renferme du ruthéniate de potasse.

Le ruthénium fondu a une densité comprise entre 11 et 11,4; elle ne dépasse pas 8,6 pour le métal poreux n'ayant pas encore subi la fusion.

Il absorbe l'oxygène au rouge, et produit un oxyde bleu-noir irréductible par la chaleur.

Le ruthénium existe dans les paillettes d'osmiure d'iridium que contient le minerai de platine. Dans le traitement de l'osmiure d'iridium que nous avons indiqué en vue d'obtenir l'iridium, nous avons dit que la solution de cet osmiure dans l'eau régale était traitée par le chlorhydrate d'ammoniaque, lequel précipitait le ruthénium et l'iridium à l'état de chlorures doubles. Pour séparer ces deux métaux, on calcine ces chlorures, ce qui donne une sorte d'éponge métallique que l'on chauffe dans un creuset d'argent avec un mélange de potasse et de nitre. Le ruthénium forme du ruthéniate de potasse que l'on sépare en reprenant par l'eau. La liqueur décantée est saturée par l'acide nitrique; il se forme alors un précipité noir d'oxyde de ruthénium que l'on réduit par l'hydrogène.

Le ruthénium forme, comme l'osmium, cinq combinaisons avec l'oxygène; elles ont pour formules :

Protoxyde de ruthénium.....	RuO;
Sesquioxyde.....	Ru ² O ³ ;
Bioxyde.....	RuO ² ;
Acide ruthénique.....	RuO ³ ;
Acide perruthénique.....	RuO ⁴ .

M. Claus.

Caractères distinctifs des sels de ruthénium.

La combinaison saline, sous laquelle on obtient le plus fréquemment le ruthénium en dissolution, est le sesquichlorure. Cette dissolution se comporte avec les principaux réactifs de la manière suivante :

Hydrate de potasse. — Précipité brun-noir d'hydrate de sesquioxyde de ruthénium.

Ammoniaque. — Même réaction.

Phosphate de soude. — Précipité brun-noirâtre, insoluble dans un excès de réactif.

Borax. — Pas de précipité; mais la liqueur devient d'un jaune vert. A chaud, il se précipite du sesquioxyde de ruthénium hydraté.

Azotate d'argent. — Précipité noir, devenant blanc après quelque temps.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité rouge.

Acétate de plomb. — Précipité rouge-pourpre foncé; la liqueur se colore en rose.

Formiate de soude. — La liqueur se décolore à chaud sans qu'il se dépose de ruthénium métallique.

Ferrocyanure de potassium. — La liqueur se décolore également tout d'abord; mais elle devient bleue peu après.

Ferricyanure de potassium. — Coloration rouge-brun.

Sulfocyanure de potassium. — La liqueur prend au bout de quelque temps une coloration rouge. A chaud, on obtient un beau violet. Cette réaction est une des plus caractéristiques du ruthénium.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun noirâtre de sulfure, à peu près insoluble dans un excès de réactif.

Iodure de potassium. — Précipité tardif, et avec l'aide de la chaleur de sesqui-iodure noir de ruthénium.

Zinc. — Le zinc colore d'abord la dissolution en bleu d'azur; ensuite il se précipite du ruthénium et la liqueur se décolore.

Chlorures de potassium et d'ammonium. — Précipités cristallins bruns, à reflets violets, de chlorures doubles, si les solutions sont concentrées.

DÉTERMINATION DE LA BASE D'UN SEL.

En terminant cette monographie des principaux métaux, nous croyons devoir indiquer d'une manière sommaire la marche à suivre pour déterminer la base d'un sel.

Pour cette détermination, on utilise les propriétés des sulfures métalliques que l'on peut diviser en quatre groupes distincts, comprenant : 1° les sulfures pouvant jouer le rôle de sulfacides et par suite qui sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, mais insolubles dans l'eau et les acides étendus; 2° les sulfures non acides, insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les acides étendus; 3° les sulfures solubles dans les acides étendus; 4° les sulfures solubles dans l'eau.

On reconnaît facilement qu'un métal donne un sulfure appartenant à l'un de ces groupes, en procédant de la manière suivante :

On acidule la liqueur primitive et on y verse de l'acide sulfhydrique.

Il y a un précipité. Le précipité est lavé, puis traité par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Il se dissout..... 1^{er} groupe.

Il ne se dissout pas. 2^e groupe.

Il n'y a pas de précipité. On traite la liqueur primitive neutralisée par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Il y a précipité (1). 3^e groupe.

Il n'y a pas de précipité..... 4^e groupe.

Remarques. — Pour aciduler la liqueur au commencement de l'expérience, on choisit l'acide chlorhydrique qui a l'avantage de précipiter immédiatement les sels d'argent, de protoxyde de mercure et même ceux de plomb. Ces trois précipités sont blancs, mais ils sont faciles à distinguer aux caractères suivants : si le précipité est soluble surtout à chaud dans une grande quantité d'eau, c'est un sel de *plomb*; s'il est insoluble, on le traite par l'ammoniaque qui le dissout si c'est un sel d'*argent*, et le noircit sans le dissoudre si c'est un sel de *protoxyde de mercure*.

Cependant, l'acide chlorhydrique ne produisant pas de précipité dans les dissolutions étendues des sels de plomb, ces sels peuvent échapper à ce premier essai, mais on les reconnaît ultérieurement en suivant la marche indiquée.

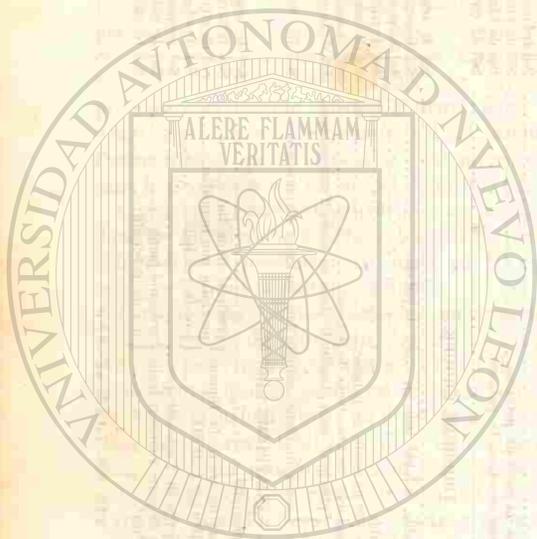
Lorsque dans la liqueur acidulée, on verse de l'acide sulfhydrique comme il a été dit plus haut, les sels de sesquioxyde de fer étant ramenés par l'hydrogène sulfuré à l'état de sels de protoxyde en même temps que du soufre est précipité, on obtiendra dans ce cas un dépôt blanchâtre mais qu'il est facile de distinguer des précipités de sulfures. D'ailleurs pour s'en assurer, il faudra essayer dans la liqueur primitive l'action des réactifs des sels de fer.

Les composés de l'arsenic donnent un précipité jaune de sulfure d'arsenic sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, on a placé ce métalloïde dans le premier groupe avec les métaux qui précipitent par ce réactif.

Lorsque l'on a constaté à quel groupe appartient le métal cherché, on achève sa détermination à l'aide des réactions indiquées dans les tableaux suivants, en ayant soin de vérifier la conclusion à laquelle on arrive à l'aide des caractères distinctifs que nous avons donnés des sels de chaque métal.

(1) Le sulfure d'aluminium ne se forme pas dans ces conditions; l'alumine est précipitée par l'ammoniaque du sulfhydrate et l'acide sulfhydrique se dégage.

noir	La liqueur primitive ne donne pas de précipité avec le sulfate de protoxyde de fer, mais elle donne un précipité jaune avec le sel ammoniac.	et d'or.	Sol de platine. Sol de protoxyde d'étain. Sol de bioxyde d'étain. Sol d'antimoine. Arséniate.
brun-marron.	On grille le (sic) sulfure dans un tube ouvert; on obtient un oxyde.	ne se dissout pas.	Sol de cadmium. Sol de bioxyde de mercure. Sol de plomb. Sol de bismuth. Sol de cuivre.
jaune ou orangé.	On grille le sulfure dans un tube ouvert; on obtient un oxyde.	se dissout. La liqueur primitive traitée (jaune) par AgO, AAO, donne un précipité. (rouge-brûlé.)	Sol de sesquioxycide de fer. Sol de sesquioxycide de chrome. Sol de protoxyde de fer. Sol de nickel. Sol de cobalt. Sol de manganèse. Sol d'alumine.
jaune	Précipité jaune, blanc, insoluble dans un excès de potasse blanchâtre.	DEUXIÈME GROUPE.	Sol de zinc.
noir.	La liqueur primitive est traitée par la potasse.	Précipité jaune, blanc, insoluble dans un excès de potasse blanchâtre.	Sol de magnésie. Sol de baryte. Sol de strontiane. Sol de chlorure. Sol ammoniacal. Sol de potasse.
La liqueur primitive est traitée par la potasse.	Précipité couleur de rouille, vert, l'acide, de couleur stable, verdâtre, brunissant à l'air, vert-pomme, de couleur stable, bien lavé, devenant rose par un excès de potasse, blanc, brunissant à l'air, insoluble dans un excès de potasse.	TROISIÈME GROUPE.	
La liqueur primitive est traitée par la potasse.	soluble dans un excès. La liqueur primitive est traitée par l'ammoniaque, (précipité blanc, soluble dans un excès d'ammoniaque.)	QUATRIÈME GROUPE.	
On traite la liqueur par $NxO.CO_2$ et on fait bouillir.	Il y a un précipité, on le redissout dans HCl , et on ajoute $AzH_3.CO_2$ pas de précipité; on fait bouillir avec de la potasse..... pas de précipité; on fait bouillir avec de la potasse..... pas de précipité.		



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECA Y DOCUMENTACIÓN

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME SECOND

	Pages		Pages
MÉTAUX.....	1	GENERALITES SUR LES CHLO- RURES METALLIQUES....	21
GENERALITÉS SUR LES MÉ- TAUX.....	1	Propriétés physiques.....	21
État naturel.....	2	Propriétés chimiques.....	22
Propriétés physiques.....	2	CLASSIFICATION DES CHLORURES....	22
Densité des principaux métaux....	3	Préparation des chlorures....	23
Propriétés chimiques.....	5	GENERALITES SUR LES SELS....	23
Action du soufre et du chlore....	7	PHÉNOMÈNE DE LA SATURATION....	24
CLASSIFICATION DES MÉTAUX....	8	Propriétés générales des sels....	25
Alliages.....	10	Action de la chaleur.....	26
Composition des principaux ali- liages.....	12	Action de l'électricité sur les sels.....	27
GENERALITES SUR LES OXY- DES METALLIQUES.....	12	Loi de Faraday.....	28
État naturel.....	13	Action des métaux sur les dis- solutions salines.....	28
CLASSIFICATION DES OXYDES....	13	Action hygrométrique de l'air sur les sels.....	29
Propriétés physiques des oxy- des.....	14	Action de l'eau sur les sels....	29
Propriétés chimiques des oxy- des. — Action de la chaleur sur les oxydes.....	14	ACTION DES ACIDES ET DES BASES SUR LES SELS. — ACTION MU- TUELLE DES SELS. — LOIS DE BERTHOLLET.....	35
Action de la pile.....	14	Action des acides sur les sels....	35
Action de l'oxygène.....	15	Action des bases sur les sels....	37
Action de l'hydrogène.....	15	Action mutuelle des sels.....	38
Action du carbone.....	15	Action des sels solubles sur les sels insolubles.....	42
Action du chlore.....	16	CARACTERES GENERIQUES DES PRINCIPAUX SELS....	43
Action du soufre.....	17	SELS HALOÏDES.....	43
Action du phosphore.....	18	Chlorures.....	43
Action des métaux.....	18	Bromures.....	44
Préparation des oxydes.....	18	Iodures.....	44
GENERALITES SUR LES SUL- FURES METALLIQUES....	19	Fluorures.....	44
État naturel.....	19	Cyanures.....	45
Propriétés physiques.....	19	Sulfures.....	45
Propriétés chimiques.....	19	Polysulfures.....	46
Action de l'oxygène.....	20	Sulhydrates de sulfures.....	46
Action des autres métalloïdes....	20	OXYSELS.....	47
Action des métaux.....	20	Azotates.....	47
Action de l'eau.....	20	Azotites.....	47
CLASSIFICATION DES SULFURES....	20	Chlorates.....	48
Préparation des sulfures métal- liques.....	21		

	Pages		Pages
Perchlorates.....	48	BISULFATE DE POTASSE.....	94
Hypochlorites.....	48	CARBONATES DE POTASSE.....	94
Sulfates.....	48	CARBONATE NEUTRE DE POTASSE.....	94
Hyposulfates.....	49	Propriétés.....	94
Sulfites.....	49	Préparation industrielle.....	94
Hyposulfites.....	50	Préparation du carbonate de potasse pur.....	96
Carbonates.....	50	Usages.....	96
Phosphates.....	51	BICARBONATE DE POTASSE.....	96
Arsénites.....	52	SESQUICARBONATE DE POTASSE.....	97
Arsénites.....	53	Alcalimétrie.....	97
Borates.....	53	SILICATES DE POTASSE.....	101
Silicates.....	54	SODIUM.....	102
MÉTAUX ALCALINS.....	54	Etat naturel.....	102
POTASSIUM.....	54	Propriétés.....	102
Propriétés.....	55	Préparation.....	103
Préparation.....	56	SOUDE.....	104
COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGENE.....	60	Caractères des sels de soude.....	105
PROTOXYDE DE POTASSIUM — POTASSE.....	60	CHLORURE DE SODIUM.....	105
HYDRATE DE POTASSE.....	61	Etat naturel.....	105
Usages de la potasse.....	63	Propriétés.....	105
Caractères des sels de potasse.....	63	Extraction du chlorure de sodium.....	107
CHLORURE DE POTASSIUM.....	64	Sources salées.....	108
Préparation. — Etat naturel.....	64	Marais salants.....	109
Usages.....	65	Usages.....	110
BROMURE DE POTASSIUM.....	66	SULFURES DE SODIUM.....	110
IODURE DE POTASSIUM.....	66	AZOTATE DE SOUDE.....	111
Usages.....	67	Etat naturel.....	111
CYANURE DE POTASSIUM.....	67	Propriétés.....	111
Préparation.....	68	Usages.....	112
SULFOCYANURE DE POTASSIUM.....	68	SULFATE DE SOUDE.....	112
SULFURES DE POTASSIUM.....	68	Préparation du sulfate de soude.....	113
Pyrophore de Gay-Lussac.....	69	Usages.....	114
Pyrophore de Homberg.....	70	BISULFATE DE SOUDE.....	114
AZOTATE DE POTASSE.....	70	CARBONATE DE SOUDE.....	114
Propriétés.....	70	Préparation du carbonate de soude.....	115
Etat naturel du nitre.....	72	Perfectionnements récents.....	118
Extraction du nitre.....	72	Nouveaux procédés de fabrication.....	119
Raffinage du salpêtre.....	75	Préparation du carbonate de soude pur.....	120
Essai des salpêtres.....	76	Usages.....	120
Théorie de la nitrification.....	76	Détermination du titre pondéral d'une soude.....	120
POUDRE A TIRER.....	78	BICARBONATE DE SOUDE.....	121
COMPOSITION DE LA POUDRE.....	78	SESQUICARBONATE DE SOUDE.....	122
Propriétés de la poudre.....	78	PHOSPHATES DE SOUDE.....	122
FABRICATION DE LA POUDRE.....	85	PHOSPHATE NEUTRE DE SOUDE.....	123
Procédé des pilons.....	85	PHOSPHATE ACIDE DE SOUDE.....	123
Procédé des meules.....	86	PHOSPHATE DE SOUDE TRIBASIQUE.....	123
Epreuve de la puissance balistique des poudres.....	87	PYROPHOSPHATE DE SOUDE.....	124
Analyse de la poudre.....	88	MÉTAPHOSPHATE DE SOUDE.....	124
CHLORATE DE POTASSE.....	89	ARSÉNIATE NEUTRE DE SOUDE.....	124
Préparation.....	91	BIBORATE DE SOUDE (BORAX).....	124
Usages.....	92		
HYPOCHLORITE DE POTASSE.....	92		
SULFATES DE POTASSE.....	93		
SULFATE NEUTRE DE POTASSE.....	93		

	Pages		Pages
Usages.....	125	Préparation.....	150
HYPOSULFITE DE SOUDE.....	126	Usages de la chaux.....	152
SILICATE DE SOUDE.....	126	BROXIDE DE CALCIUM.....	153
SELS AMMONIACAUX.....	127	Caractères des sels de chaux.....	153
Théorie de l'ammonium.....	127	CHLORURE DE CALCIUM.....	153
Caractères des sels ammoniacaux.....	128	FLUORURE DE CALCIUM.....	154
CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE ou CHLORURE D'AMMONIUM.....	129	AZOTATE DE CHAUX.....	155
Etat naturel.....	129	CHLORURE DE CHAUX.....	155
Propriétés.....	130	Préparation.....	156
Préparation.....	131	Usages.....	157
Usages.....	131	Essais chlorométriques.....	157
SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.....	131	SULFATE DE CHAUX.....	159
Préparation.....	132	Usages.....	162
AZOTATE D'AMMONIAQUE.....	132	CARBONATE DE CHAUX.....	163
Préparation.....	133	Propriétés.....	163
SULFATE D'AMMONIAQUE.....	133	PHOSPHATES DE CHAUX.....	165
Préparation et usages.....	133	PHOSPHATE DE CHAUX TRIBASIQUE.....	165
CARBONATES D'AMMONIAQUE.....	134	PHOSPHATE DE CHAUX NEUTRE.....	166
Usages.....	135	PHOSPHATE ACIDE DE CHAUX.....	166
PHOSPHATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.....	135	MAGNÉSIUM.....	166
Préparation.....	135	Usages.....	167
Usages.....	135	MAGNÉSIE.....	168
PHOSPHATE AMMONIACO-SODIQUE.....	136	Usages de la magnésie.....	168
LITHIUM.....	136	Caractères des sels de magnésie.....	169
OXYDE DE LITHIUM.....	137	CHLORURE DE MAGNÉSIUM.....	169
Caractères des sels de lithine.....	138	SULFATE DE MAGNÉSIE.....	170
COESIUM, RUBIDIUM ET THALLIUM.....	138	CARBONATE DE MAGNÉSIE.....	171
MÉTAUX ALCALINO-TERRÉUX.....	139	PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN.....	172
BARYUM.....	139	SILICATES DE MAGNÉSIE.....	172
PROTOXYDE DE BARYUM (BARYTE).....	140	ALUMINIUM.....	173
Préparation.....	141	Propriétés.....	173
BIOXYDE DE BARYUM.....	141	Préparation.....	173
Préparation.....	142	Usages.....	174
Caractères des sels de baryte.....	142	OXYDE D'ALUMINIUM. — ALUMINE.....	174
CHLORURE DE BARYUM.....	142	ALUMINE HYDRATÉE.....	176
Préparation.....	143	Caractères des sels d'alumine.....	177
SULFURE DE BARYUM.....	143	CHLORURE D'ALUMINIUM.....	178
AZOTATE DE BARYTE.....	143	Préparation.....	178
SULFATE DE BARYTE.....	144	SULFATE D'ALUMINE.....	179
CARBONATE DE BARYTE.....	145	ALUNS.....	180
STRONTIUM.....	145	ALUN DE POTASSE.....	180
PROTOXYDE DE STRONTIUM (STRONTIANE).....	145	Préparation.....	181
BIOXYDE DE STRONTIUM.....	146	Usages.....	183
Caractères des sels de strontiane.....	146	ARGILES.....	183
CHLORURE DE STRONTIUM.....	146	GLUCINIUM.....	185
AZOTATE DE STRONTIANE.....	147	OXYDE DE GLUCINIUM (GLUCINE).....	185
SULFATE DE STRONTIANE.....	147	VERRES.....	186
CARBONATE DE STRONTIANE.....	148	Propriétés générales du verre.....	186
CALCIUM.....	148	Composition du verre.....	191
PROTOXYDE DE CALCIUM (CHAUX).....	149	Fabrication du verre.....	192
		Verres colorés.....	193
		Analyse des verres.....	194
		GENERALITES SUR LES POUZZOLANES.....	195

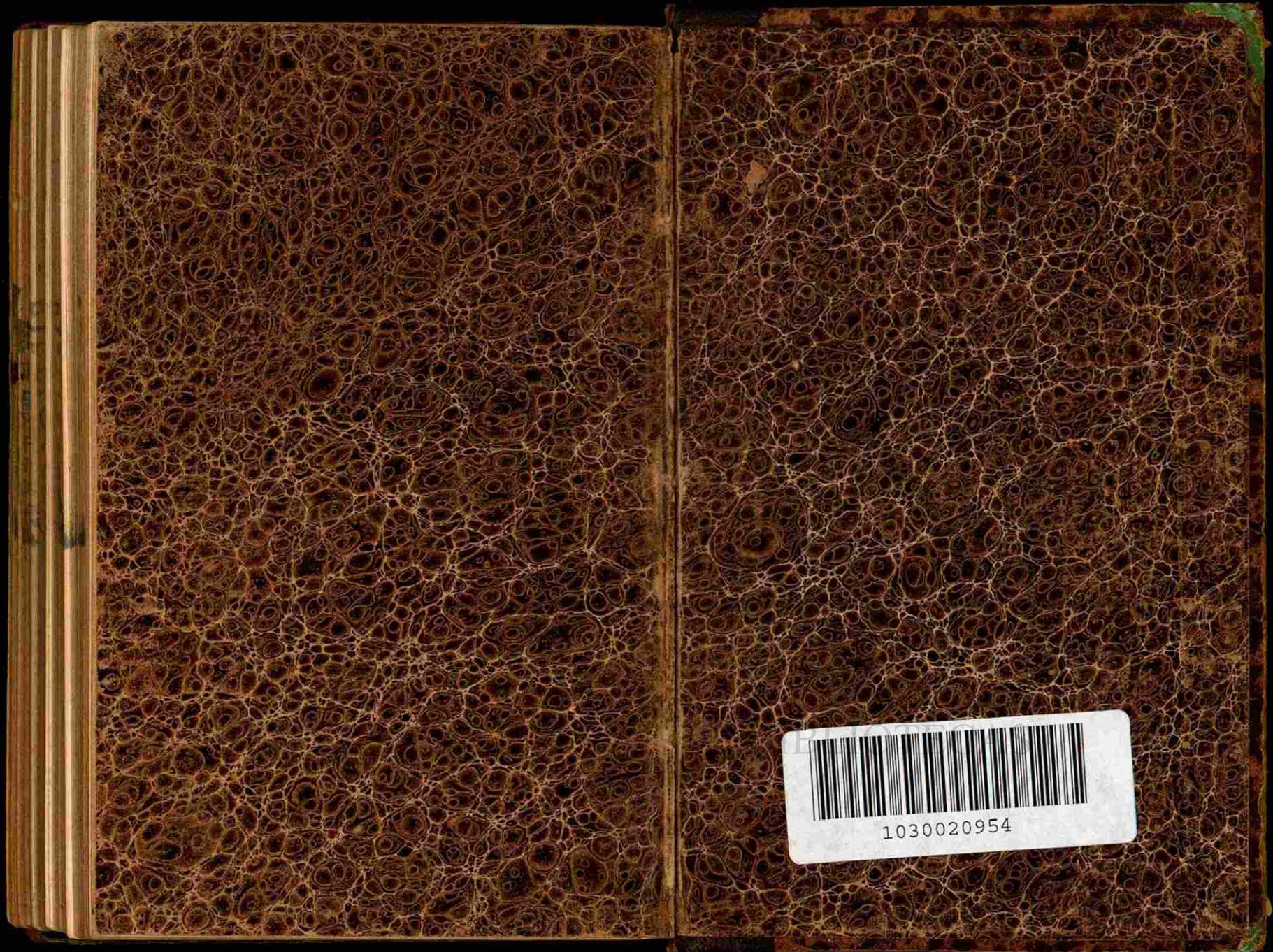
	Pages		Pages
Préparation, lavage, mélange.	196	CYANOFERRURE DE POTASSIUM.	234
Vernis ou couvert.	197	CYANOFERRIDE DE POTASSIUM.	236
Cuisson des poteries.	199	Couleurs des précipités formés	
Décoration des poteries.	200	par le cyanoferrure de potas-	
MORTIERS A CHAUX NON HYDRAU-		sium dans les dissolutions	
LIQUE.	202	métalliques.	237
CHAUX ET MORTIERS HYDRAU-		Couleurs des précipités formés	
LIQUE.	203	par le cyanoferride de po-	
Théorie du durcissement de		tassium, etc.	238
la chaux hydraulique.	204	SULFURES DE FER.	238
Ciment romain.	204	PROTOSULFURE DE FER.	238
Chaux hydraulique artificielle.	205	SESQUISULFURE DE FER.	239
Mortiers hydrauliques.	205	BISULFURE DE FER.	239
Analyse des calcaires.	208	PYRITE MAGNETIQUE.	240
MANGANÈSE.	209	SULFATE DE PROTOXYDE DE FER.	240
Propriétés.	209	Préparation.	241
Préparation.	209	Usages.	242
COMBINAISONS DU MANGA-		CARBONATE DE FER.	242
NÈSE AVEC L'OXYGENE.	210	EXTRACTION DU FER.	243
PROTOXYDE DE MANGANÈSE.	210	Préparation des minerais.	244
Préparation.	210	Méthode catalane.	245
SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.	210	Méthode du haut-fourneau.	247
Préparation.	211	Affinage de la fonte.	254
OXYDE SALIN DE MANGANÈSE.	211	Affinage de la fonte par le	
BIOXYDE OU PEROXYDE DE MAN-		procédé anglais.	255
GANÈSE.	212	ACIERS.	257
Propriétés.	212	Acier naturel.	259
Préparation.	213	Acier de cémentation.	260
Usages.	214	Acier fondu.	260
Essais des oxydes de manga-		Acier damassé.	261
nèse.	215	Procédé Bessemer.	261
ACIDE MANGANIQUE.	218	Procédé Siemens-Martin.	265
ACIDE PERMANGANIQUE.	219	Nouvelle théorie de l'acidation.	265
Préparation.	219	Analyse des fontes et des aciers.	267
PERMANGANATE DE POTASSE.	220	Essai d'un minerai de fer.	269
Préparation.	220	CHROME.	270
Caractères des sels de proto-		COMBINAISONS DU CHROME	
xyde de manganèse.	221	AVEC L'OXYGENE.	271
PROTOCHLORURE DE MANGANÈSE.	222	SESQUIOXYDE DE CHROME.	271
SULFATE DE MANGANÈSE.	222	HYDRATES DE SESQUIOXYDE DE	
FER.	223	CHROME.	272
Fer pur.	223	ACIDE CHROMIQUE.	274
Fer du commerce.	224	Préparation.	274
OXYDES DE FER.	227	CHROMATES.	275
PROTOXYDE DE FER.	227	CHROMATE NEUTRE DE POTASSE.	275
SESQUIOXYDE OU PEROXYDE DE		Préparation.	275
FER.	228	BICHROMATE DE POTASSE.	276
OXYDE DE FER MAGNETIQUE.	229	ACIDE CHLOROCHROMIQUE.	277
ACIDE FERRIQUE.	230	Caractères des sels de chrome.	277
CARACTÈRES DES SELS DE		PROTOCHLORURE DE CHROME.	278
FER.	231	SESQUICHLORURE DE CHROME.	278
SELS DE PROTOXYDE.	231	ALUN DE CHROME.	279
SELS DE SESQUIOXYDE DE FER.	233	COBALT.	279
CHLORURES DE FER.	233	PROTOXYDE DE COBALT.	280
CYANURES DE FER. — CYANO-		Caractères des sels de cobalt.	281
FERRURES. — CYANOFERRI-		CHLORURE DE COBALT.	282
DES. — BLEU DE PRUSSE.	234	PHOSPHATE DE COBALT.	282

	Pages		Pages
SMALT ou azur.	282	BISULFURE D'ÉTAÏN.	318
AZOTATE DE COBALT.	283	Extraction de l'étain.	319
SULFATE DE COBALT.	283	ALLIAGE D'ÉTAÏN ET DE FER	
Extraction du cobalt.	283	(FER-BLANC).	319
NICKEL.	284	Moiré métallique.	320
OXYDES DE NICKEL.	284	Usages de l'étain.	321
PROTOXYDE DE NICKEL.	285	PLÔMB.	321
Caractères des sels de nickel.	285	Usages.	322
CHLORURE DE NICKEL.	286	SOUS-OXYDE DE PLOMB.	323
Extraction du nickel.	286	PROTOXYDE DE PLOMB.	323
URANIUM.	287	Propriétés.	324
Préparation.	287	Préparation.	324
SELS DE PROTOXYDE D'URANIUM.	288	ACIDE PLOMBIQUE.	325
SELS DE PEROXYDE D'URANIUM.	289	Propriétés.	325
PROTOCHLORURE D'URANIUM.	289	Préparation.	326
AZOTATE DE PEROXYDE D'URA-		MINIUM.	326
NIUM.	289	Préparation.	326
Usages des sels d'uranium.	290	Usages.	327
ZINC.	291	Caractères des sels de plomb.	328
Propriétés.	291	CHLORURE DE PLOMB.	329
Usages du zinc.	293	Préparation.	329
OXYDE DE ZINC.	293	OXYCHLORURES DE PLOMB.	330
Applications.	294	SULFURE DE PLOMB.	330
Oxyde de zinc hydraté.	294	Propriétés.	330
Caractères des sels de zinc.	295	Préparation.	331
CHLORURE DE ZINC.	296	Usages.	331
SULFURE DE ZINC.	296	AZOTATE DE PLOMB.	332
SULFATE DE ZINC.	297	SULFATE DE PLOMB.	332
CARBONATE DE ZINC.	298	Propriétés.	332
Extraction du zinc.	298	CARBONATE DE PLOMB.	333
Traitement métallurgique.	299	Préparation industrielle de la	
Laminage du zinc.	301	céruse.	334
CADMIUM.	301	Etat naturel.	336
INDIUM.	302	CHROMATE DE PLOMB.	336
GALLIUM.	303	Etat naturel.	337
MOLYBDÈNE.	304	Extraction du plomb.	337
ACIDE MOLYBDIQUE.	305	Alliages de plomb.	338
Caractères de l'acide molyb-		BISMUTH.	339
dique.	305	OXYDE DE BISMUTH.	340
TUNGSTÈNE.	305	ACIDE BISMUTHIQUE.	340
ACIDE TUNGSTIQUE.	306	Caractères des sels de bismuth.	341
Caractères des tungstates.	307	CHLORURE DE BISMUTH.	342
ÉTAÏN.	307	SULFURE DE BISMUTH.	342
OXYDES D'ÉTAÏN.	310	AZOTATE DE BISMUTH.	342
HYDRATE DE PROTOXYDE D'ÉTAÏN.	310	Extraction du bismuth.	343
OXYDE D'ÉTAÏN ANHYDRE.	311	Alliages de bismuth.	343
ACIDE MÉTASTANNIQUE.	312	ANTIMOÏNE.	343
ACIDE STANNIQUE.	312	OXYDE D'ANTIMOÏNE.	344
STANNATES.	313	ACIDE ANTIMONIQUE.	346
Caractères des sels d'étain. Sels		ANTIMONIURE D'HYDROGÈNE.	347
au minimum.	313	Caractères des sels d'antimoine.	347
Sels au maximum.	314	PROTOCHLORURE D'ANTIMOÏNE.	348
PROTOCHLORURE D'ÉTAÏN.	315	Préparation.	348
Usages.	316	Usages.	348
BICHLORURE D'ÉTAÏN.	316	PERCHLORURE D'ANTIMOÏNE.	348
Usages.	317	SULFURE D'ANTIMOÏNE.	349
PROTOSULFURE D'ÉTAÏN.	317	KERMÈS. — SOUFRE DORÉ.	350

	Pages		Pages
PENTASULFURE D'ANTIMOINE...	351	Préparation	384
Traitement des minerais d'antimoine.....	351	Etat naturel.....	385
Alliages d'antimoine et de potassium.....	352	Usages.....	386
CUIVRE.....	353	AZOTATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.....	386
PROTOXYDE DE CUIVRE.....	354	AZOTATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE.....	386
DEUTOXYDE DE CUIVRE.....	356	SULFATES DE MERCURE.....	386
Propriétés.....	356	SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.....	386
Préparation.....	356	SULFATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE.....	387
PEROXYDE DE CUIVRE.....	356	FULMINATE DE MERCURE (poudre d'Howard).....	387
HYDRURE DE CUIVRE.....	356	Métallurgie du mercure.....	389
Caractères des sels de cuivre.....	357	AMALGAMES.....	391
SELS DE PROTOXYDE.....	357	Amalgames d'étain.....	391
SELS DE BIOXYDE.....	357	Amalgames de bismuth et de cuivre.....	392
PROTOCHLORURE DE CUIVRE.....	359	ARGENT.....	392
Propriétés.....	359	SOUS-OXYDE D'ARGENT.....	394
Préparation.....	359	PROTOXYDE D'ARGENT.....	395
DEUTOCHLORURE DE CUIVRE.....	359	PEROXYDE D'ARGENT.....	395
PROTOSULFURE DE CUIVRE.....	360	Caractères des sels d'argent.....	396
Etat naturel.....	361	CHLORURE D'ARGENT.....	397
Cuivre pyriteux.....	361	Bromure, iodure et cyanure d'argent.....	399
BISULFURE DE CUIVRE.....	361	SULFURE D'ARGENT.....	399
AZOTATE DE DEUTOXYDE DE CUIVRE.....	362	AZOTATE D'ARGENT.....	400
SULFATE DE BIOXYDE DE CUIVRE.....	362	Propriétés.....	400
Préparation.....	363	Préparation.....	401
Usages.....	363	SULFATE D'ARGENT.....	402
CARBONATE DE CUIVRE.....	364	Métallurgie de l'argent.....	402
ARSENITE DE CUIVRE.....	364	ALLIAGES D'ARGENT.....	407
Métallurgie du cuivre.....	364	Argentures des glaces.....	409
Alliages de cuivre.....	367	Daguerréotype. — Photographie.....	409
Alliages de cuivre et de zinc.....	367	Essais des alliages d'argent par la coupellation.....	410
Bronzes.....	369	Essais des alliages d'argent par la voie humide.....	413
Etamage du cuivre et du laiton.....	370	OR.....	416
Analyse du bronze et du laiton.....	371	PROTOXYDE D'OR.....	418
MERCURE.....	372	ACIDE AURIQUE.....	418
Usages.....	375	Or fulminant.....	419
PROTOXYDE DE MERCURE.....	375	Poudre de Cassius.....	420
DEUTOXYDE DE MERCURE.....	375	Caractères distinctifs des dissolutions d'or.....	420
Propriétés.....	375	PROTOCHLORURE D'OR.....	421
Caractères des sels de mercure.....	376	Perchlorure d'or.....	421
SELS DE PROTOXYDE DE MERCURE.....	377	Extraction de l'or.....	422
SELS DE DEUTOXYDE DE MERCURE.....	378	ALLIAGES D'OR.....	425
PROTOCHLORURE DE MERCURE.....	378	Alliages d'or et de cuivre.....	425
Préparation.....	379	Amalgames d'or.....	426
BICHLORURE DE MERCURE (SUBLIMÉ CORROSIF).....	380	Alliages d'or et d'argent.....	426
Préparation.....	381	Analyse des alliages d'or.....	426
Usages.....	381		
IODURES DE MERCURE.....	382		
AZOTURE DE MERCURE.....	382		
CYANURE DE MERCURE.....	382		
Préparation.....	383		
SULFURES DE MERCURE.....	383		
PROTOSULFURE.....	384		
BISULFURE.....	384		

	Pages		Pages
Analyse des alliages d'or par la coupellation.....	428	Alliages de platine.....	440
Affinage des métaux précieux.....	430	Combinaisons ammoniacoplatiniques.....	441
Dorure.....	430	OSMIUM.....	442
PLATINE.....	431	ACIDE OSMIQUE.....	442
PROTOXYDE DE PLATINE.....	434	Propriétés.....	443
DEUTOXYDE DE PLATINE.....	434	ACIDE OSMIEUX.....	443
Caractères distinctifs des sels de platine, sels de protoxyde.....	434	Caractères distinctifs des sels d'osmium.....	444
Sels de deutoxyde.....	435	IRIDIUM.....	444
PROTOCHLORURE DE PLATINE.....	435	Caractères des sels d'iridium formés par le deutoxyde.....	446
BICHLORURE DE PLATINE.....	436	RHODIUM.....	446
CHLORURE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE PLATINE. — CHLOROPLATINATE DE POTASSE.....	436	Caractères des sels de sesquioxyde de rhodium.....	447
CHLORURE DOUBLE D'AMMONIUM ET DE PLATINE. — CHLOROPLATINATE D'AMMONIAQUE.....	437	PALLADIUM.....	448
CYANURE DE PLATINE ET PLATINO-CYANURES.....	437	Caractères des sels de protoxyde de palladium.....	449
Extraction du platine et séparation des métaux qui l'accompagnent.....	438	RUTHENIUM.....	449
		Caractères distinctifs des sels de ruthénium.....	450
		DÉTERMINATION DE LA BASE D'UN SEL.....	451

FIN DE LA TABLE DU TOME SECOND



1030020954



EC