

5° Par l'action que les métaux exercent aux différentes températures sur un même oxyde : l'eau. — On les fait agir soit sur l'eau seule, soit sur l'eau en présence des acides ou des bases.

Le potassium ou le sodium, introduits à la température ordinaire, sous une éprouvette (fig. 272) contenant à la partie supérieure un peu d'eau, privée d'air par l'ébullition, et reposant sur le mercure, décomposent l'eau, s'emparent de son oxygène et mettent en liberté du gaz hydrogène.

Le fer et le zinc décomposent l'eau au rouge sombre, ainsi qu'on le reconnaît en faisant passer de la vapeur d'eau sur le métal contenu dans un tube de porcelaine chauffé par un fourneau à réverbère (fig. 275). Ces métaux ne

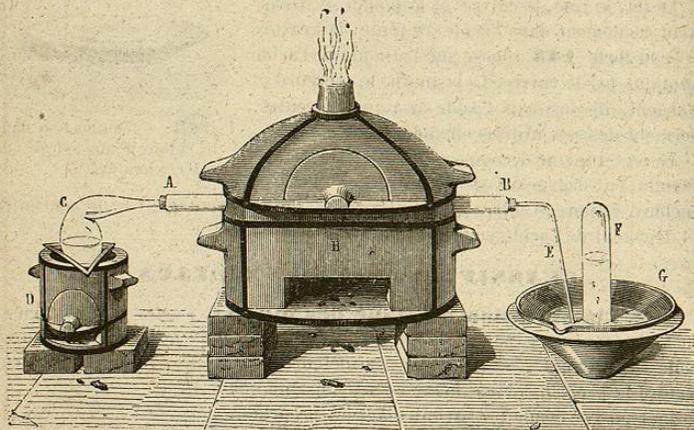


Fig. 275. — Décomposition de la vapeur d'eau par les métaux chauffés au rouge.

décomposent l'eau à froid qu'en présence d'un acide énergique ; il se produit alors de l'hydrogène (81, 2°) et un oxyde qui s'unit à l'excès d'acide.

L'étain et l'antimoine ne décomposent l'eau qu'au rouge vif. Cependant, en présence d'une base énergique, ils peuvent décomposer l'eau à 400° ; ils se transforment en acides susceptibles de s'unir à la base. Le cuivre et le plomb ne décomposent la vapeur d'eau qu'au rouge blanc ; ils ne réagissent jamais à une température inférieure, même en présence des acides ou des bases. Les métaux nobles ne s'emparent de l'oxygène de l'eau à aucune température.

CLASSIFICATION DE THENARD MODIFIÉE. — 7 SECTIONS. — 40 GROUPE. — Dans la 1^{re} section nous distinguons deux familles : celle des *métaux alcalins* et celle des *métaux alcalino-terreux*. Dans la dernière section, on sépare les métaux oxydables à l'air, aux températures peu élevées, des métaux qui ne s'y oxydent pas.

Nous placerons, avec H. Deville et Debray, dans une section à part, l'aluminium et le glucinium. Ces métaux ne s'oxydent pas aux températures élevées, et ne décomposent l'eau que très faiblement au rouge blanc, se rapprochant ainsi des métaux nobles, mais ils s'en éloignent par la grande résistance de leur oxyde à l'action de la chaleur et des agents réducteurs. Nous laisserons quelques métaux, dont les propriétés sont peu connues, dans la 2^e section, où les a placés Thenard, jusqu'à ce qu'une étude plus complète ait permis de les classer.

| | |
|---|--|
| 1 ^{re} SECTION. 2 GROUPE Métaux décomposant l'eau à froid. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées ; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur. Deux groupes : métaux alcalins, métaux alcalino-ferreux. | POTASSIUM. SODIUM. LITHIUM. CÆSIUM. RUBIDIUM. BARIUM. STRONTIUM. CALCIUM. |
| 2 ^e SECTION. 2 GROUPE Métaux décomposant l'eau au dessus de 50°. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées ; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur. | MAGNÉSIIUM. MANGANÈSE. Métaux non classés actuellement. CÉRIUM. ERBIUM. LANTHANE. TERBIUM. DIDYME. THORIUM. YTRIUM. ZIRCONIUM. |
| 3 ^e SECTION. 1 GROUPE Métaux décomposant l'eau au rouge sombre, ou à froid en présence des acides. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées ; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur. | FER. ZINC. NICKEL. COBALT. VANADIUM. CHROME. CADMIUM. INDIUM. URANIUM. THALLIUM. |
| 4 ^e SECTION. 1 GROUPE Métaux décomposant l'eau au rouge vif, ou à 100° en présence des bases énergiques, ils forment des acides. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées ; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur. | TUNGSTÈNE. MOLYBDÈNE. OSMIUM. TANTALE. TITANE. ÉTAIN. ANTIMOINE. NIObIUM. ILMÉNium. |
| 5 ^e SECTION. 1 GROUPE Métaux ne décomposant l'eau qu'au rouge blanc, et ne la décomposant pas en présence des acides même à 100°. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées ; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur. | CUIVRE. PLOMB. BISMUTH. |
| 6 ^e SECTION. 1 GROUPE Métaux ne décomposant pas l'eau, s'oxydant à peine à l'air aux températures élevées, oxydes irréductibles par la chaleur. | ALUMINIUM. GLUCINIUM. |
| 7 ^e SECTION. 2 GROUPE Métaux ne décomposant l'eau à aucune température. — 1 ^{er} groupe : quatre métaux s'oxydant dans l'air sec aux températures peu élevées. — 2 ^e groupe : quatre métaux ne s'oxydant pas à l'air. Les oxydes de tous ces métaux sont décomposables par la chaleur. | MERCURE. PALLADIUM. RHODIUM. RUTHÉNIUM. ARGENT. OR. PLATINE. IRIDIUM. |

ALLIAGES.

583. Utilité des alliages. — Les alliages sont, pour l'industrie, comme de véritables métaux possédant des propriétés spéciales, différentes de celles des éléments qui les constituent. Ils sont d'autant plus précieux qu'un très petit nombre de métaux satisfont aux conditions de dureté, de fusibilité ou de malléabilité exigées pour la plupart des applications industrielles. Les seuls métaux employés à l'état isolé sont :

Le Fer,
Le Zinc,
L'Étain,
Le Cuivre,

Le Plomb,
L'Aluminium,
Le Mercure,
Le Platine.

Les autres ont besoin d'avoir leurs propriétés modifiées par l'addition d'une certaine quantité d'un métal différent. C'est ainsi que l'or et l'argent, à l'état de pureté, sont trop mous pour servir à la fabrication des monnaies : les empreintes s'useraient trop vite. On leur donne de la dureté en les unissant à une petite quantité de cuivre. L'antimoine et le bismuth sont au contraire trop cassants ; on corrige cette propriété par l'addition d'un métal malléable comme le plomb : 4 de plomb et 1 d'antimoine donnent un alliage très fusible, très dur et très résistant employé pour les caractères d'imprimerie.

Ces caractères s'obtiennent par fusion, ils prennent avec une grande netteté l'empreinte des moules, et sont assez durs pour résister à l'action de la presse sans s'écraser ou se briser. Aucun métal ne réunit toutes ces conditions à la fois : le fer et le cuivre ne sont pas assez fusibles ; il en est de même de l'or, de l'argent et du platine, dont le prix est d'ailleurs trop élevé ; le zinc, l'antimoine et le bismuth sont trop cassants ; le plomb et l'étain sont trop mous.

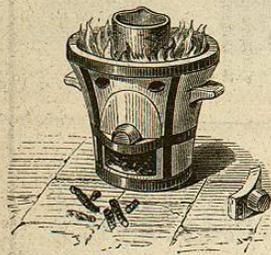


Fig. 274. — Préparation d'un alliage au creuset.

Si l'un des métaux est volatil, on ne l'ajoute qu'au moment où l'autre métal est déjà en fusion ; dans ce cas, on en met un petit excès pour prévenir la perte due à la volatilisation.

Lorsqu'on opère sur de grandes masses, pour couler des pièces considérables, comme des canons, des hélices de navire ou des statues, la fusion se fait dans un four à réverbère (fig. 275). L'alliage est ensuite versé dans de grandes poches en fer, suspendues à une grue tournante, qui permet de porter la masse fondue dans les parties de l'atelier où les moules sont préparés.

585. Constitution des alliages. — L'or et l'argent se dissolvent en toute proportion dans le mercure, comme le sucre dans l'eau ; le plomb et le bismuth disparaissent dans l'étain en fusion, et l'alliage coulé dans un moule qui le refroidit brusquement forme un corps en apparence homogène. Il semblerait résulter de là que les alliages ne sont que de simples mélanges de

métaux ; mais un examen plus approfondi ne tarde pas à faire reconnaître que ce sont de véritables combinaisons en proportions définies, dissoutes dans un excès de l'un des métaux.

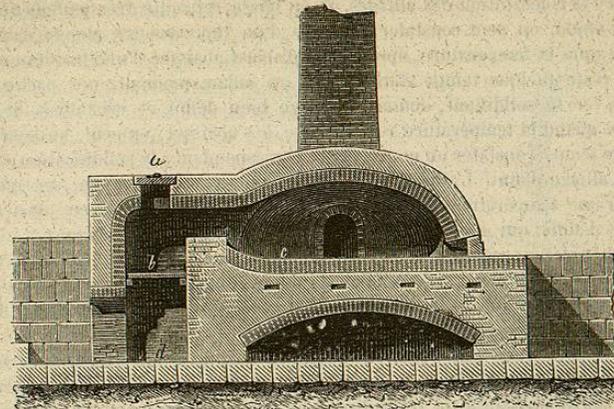


Fig. 275. — Préparation des alliages (bronze des canons) au four à réverbère.

En effet, si dans du mercure légèrement chauffé on plonge un fragment de potassium, ce métal s'y dissout avec un bruit analogue à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau ; il y a dégagement de chaleur (54c,2 pour 1 équiv. de potassium), et l'alliage refroidi et débarrassé de l'excès de mercure se présente sous forme de cristaux ; leur composition correspond à la formule $Hg^{24}K$: cet alliage présente donc, dans sa production et dans sa composition, tous les caractères d'un composé défini.

L'antimoine chauffé avec du potassium, dans une cloche courbe pleine d'azote, se combine aussi avec dégagement de chaleur et de lumière.

Si le dégagement de chaleur n'est pas toujours sensible au moment où se produit l'alliage, cela tient à deux causes :

1° Les métaux bons conducteurs dispersent cette chaleur en tous sens, et par suite empêchent l'élévation de température au point où se fait la combinaison ; le métal agit ici comme les toiles métalliques qui, placées dans une flamme, la refroidissent assez pour arrêter la combustion.

2° Au moment de la combinaison, l'un des métaux, passant de l'état solide à l'état liquide, absorbe de la chaleur (chaleur de fusion). — On peut même prévoir que si la chaleur de fusion est plus forte que la chaleur de combinaison, il y aura abaissement de température. C'est ce qui arrive pour l'argent, qui, en se dissolvant dans le mercure, le refroidit. Le plomb, l'antimoine et le bismuth, en s'alliant au mercure, peuvent abaisser la température à -16° .

La forme cristalline des alliages se montre très nettement quand on prend des précautions convenables : ainsi, l'or paraît se dissoudre en toute proportion dans le mercure, mais si l'on met le liquide ainsi obtenu dans une peau de chamois, et que par pression on force l'excès de mercure à filtrer, il reste dans le nouet un alliage cristallisé, contenant 1 équiv. de mercure pour

2 équiv. d'or. On tire parti de cette propriété pour réunir les très petites paillettes d'or disséminées dans les sables aurifères.

586. Liquation. — Le phénomène de la *liquation* met parfaitement en évidence la constitution des alliages. Si on laisse refroidir très lentement un alliage fondu, on peut constater, à l'aide d'un thermomètre plongé dans le liquide, que la température, après s'être d'abord abaissée d'une manière continue, reste quelque temps stationnaire; au même moment, une partie du liquide, en se solidifiant, donne un alliage bien défini et cristallisé. Si on l'enlève quand la température recommence à s'abaisser, on peut, au bout de quelque temps, constater un nouvel arrêt, correspondant à la solidification d'un nouvel alliage défini. L'alliage fondu, et en apparence homogène, se sépare donc, à une température voisine de celle de sa solidification, en plusieurs alliages définis, qui étaient dissous dans un excès de l'un des métaux.

Ce phénomène constitue la *liquation*; il se produit lors de la coulée des canons de bronze. Aussi est-on obligé de donner au moule une hauteur beaucoup plus grande que celle du canon. La partie supérieure (*masselotte*) doit être enlevée; elle sert dans une nouvelle fusion.

On observe encore une liquation, quand on chauffe à une température très peu inférieure à son point de fusion un alliage solide, en apparence homogène, obtenu en soumettant à un refroidissement brusque un mélange liquide de métaux fondus en proportion quelconque. On voit se séparer du solide un premier alliage défini, dès que la température est assez élevée pour que le composé le plus fusible puisse fondre et couler; si l'on continue à chauffer lentement, on obtient de nouveaux alliages définis, qui se séparent successivement de la masse, et il ne reste à la fin qu'une espèce d'éponge formée par le corps le moins fusible.

Le phénomène de la liquation est utilisé en métallurgie pour retirer l'argent qui se trouve en petite quantité dans le plomb et le cuivre (1113).

587. Propriétés physiques. — Les alliages sont opaques, doués de l'éclat métallique, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. La plupart sont blancs: ils sont colorés quand ils contiennent une assez grande quantité d'un métal coloré, comme l'or ou le cuivre.

Les alliages étant des combinaisons définies, doivent avoir un certain nombre de propriétés physiques et chimiques, distinctes de celles des éléments qui les constituent; un examen rapide va le prouver; c'est d'ailleurs ce qui fait l'importance des alliages dans l'industrie.

DENSITÉ. — Si un alliage était un simple mélange, sa densité s'obtiendrait par la relation: $D = \frac{(m + m')dd'}{md' + m'd}$, D, d, d' représentant les densités de l'alliage et des métaux, m et m' les poids des métaux qui entrent dans la composition de cet alliage. En général, la densité d'un alliage est différente de la densité qu'on obtiendrait par ce calcul. Lorsque la combinaison se fait avec dégagement de chaleur, l'alliage a une densité supérieure à celle que donnerait la formule: il y a donc contraction. C'est ce qui se produit dans la combinaison du cuivre et de l'étain ou du cuivre et du zinc. Il y a, au contraire, dilatation, quand les métaux qui se combinent ne dégagent pas de chaleur appréciable, comme dans les alliages d'argent et de cuivre. Les alliages de cuivre et d'étain augmentent de densité par la trempe ou par le martelage à froid.

FUSIBILITÉ. — Les alliages sont toujours plus fusibles que le moins fusible

des métaux qui les composent. Quelques-uns même fondent à une température plus basse que le plus fusible de ces métaux: Ainsi, l'alliage de Darcet (fig. 276), formé de 8 parties de bismuth, 5 parties de plomb, 5 parties d'étain, fond à 94°,5, tandis que le plomb ne fond qu'à 355°, le bismuth à 264° et l'étain à 228°. En général, le mercure, l'étain et le bismuth donnent de la fusibilité aux alliages dans lesquels ils entrent.

DURETÉ. — **TÉNACITÉ.** — **DUCTILITÉ.** — **MALLÉABILITÉ.** — Les alliages sont en général plus durs que les métaux dont ils sont formés; l'alliage de cuivre et d'argent, employé à la fabrication des monnaies, est plus dur que chacun de ces métaux séparés. En revanche, la ténacité, la ductilité et la malléabilité sont généralement moindres. L'or, le plus ductile, le plus malléable des métaux, devient dur et cassant (*aigre*) quand on l'allie à l'antimoine ou au plomb. Le cuivre perd sa ductilité en s'unissant à l'étain.

L'alliage des tam-tams (20^r d'étain pour 80^r de cuivre), cassant au rouge vif et à froid, est malléable, comme le fer, au rouge sombre (MM. Riche et Champion):

588. Propriétés chimiques. — **CHALEUR.** — La chaleur décompose les alliages qui contiennent un métal volatil.

Cette propriété est utilisée, dans la métallurgie de l'or et dans celle de l'argent: pour séparer le métal pulvérulent des matières étrangères avec lesquelles il est mêlé, on le met d'abord en contact avec du mercure, qui l'absorbe; on extrait ensuite l'excès du mercure par filtration à travers une peau de chamois, et l'on chauffe (fig. 277) l'alliage ainsi préparé; le mercure se volatilise et le métal reste pur.

OXYGÈNE. — Les alliages sont, en général, moins oxydables que les métaux qui les constituent: cependant, lorsque l'un d'eux est très électro-négatif par rapport à l'autre, et que, par suite de l'oxydation, l'un d'eux peut passer à l'état d'acide et l'autre à l'état de base, l'altération au contact de l'air est plus rapide que si les métaux étaient isolés. Cela nous explique pourquoi les alliages d'étain et de plomb, ou d'antimoine et de potassium, légèrement chauffés, brûlent avec incandescence. C'est encore pour la même raison que l'alliage de Cook (SbZn³), formé de 1 équiv. d'antimoine et de 3 équiv. de zinc, cristallisé en prismes droits à base rhombe, décompose

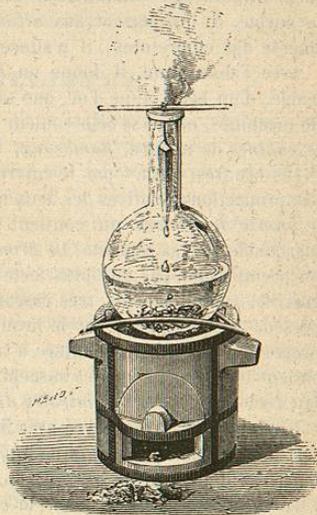


Fig. 276. — Fusion de l'alliage de Darcet dans la vapeur d'eau.

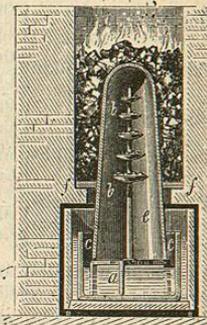


Fig. 277. — Séparation de l'argent et du mercure (chandelier de Freiberg).

l'eau à 100°, tandis que les métaux séparés ne la décomposent qu'au rouge.
589. Principaux alliages usuels. — Le cuivre est l'un des métaux qui entrent dans le plus d'alliages; les composés qu'il forme sont constamment utilisés. En combinaison avec les métaux précieux, il leur donne de la dureté, ce qui permet aux *alliages des monnaies* de conserver toute la finesse des empreintes; il n'altère pas leur couleur et leur éclat.

Avec l'aluminium, il donne un *bronze d'aluminium* très dur et très malléable, d'un beau jaune d'or, que sa dureté fait employer pour des coussinets de machines, et que sa belle couleur a permis d'utiliser dans l'orfèvrerie (*boîtes et chaînes de montre, flambeaux, couverts de table, etc.*).

Les bronzes, formés par le cuivre et l'étain, mettent en évidence l'influence des proportions relatives des deux métaux sur les propriétés de l'alliage. Ainsi, le *bronze des canons*, qui contient 9^{gr},9 d'étain pour 90^{gr},1 de cuivre, est remarquable par sa ténacité. Le *bronze des tam-tams* et *des cloches* ne diffère du premier que par une plus forte proportion d'étain (20 d'étain pour 80 de cuivre); cet alliage est très cassant, mais il a une grande sonorité, que ne possède heureusement pas le bronze des canons. En augmentant encore la proportion d'étain, de manière à arriver à 53 d'étain pour 67 de cuivre, on obtient un alliage blanc et susceptible d'acquies par le poli un éclat qui le fait rechercher pour les *miroirs de télescope*.

L'alliage de 67^{gr} de cuivre avec 35^{gr} de zinc, appelé *laiton* ou *cuivre jaune*, sert à faire des *instruments de physique*, des *ustensiles de ménage*, des *boutons*, des *épingles*, des *garnitures de meubles, flambeaux, bijoux faux, etc.*

Le cuivre entre encore dans la composition du *maillechort*, alliage de cuivre, de zinc et de nickel, employé pour faire des objets de *sellerie*, des *épérons*, des *garnitures de couteaux*, des *couverts*, que l'on recouvre, par la galvanoplastie, d'une couche d'or ou d'argent.

Le plomb et l'étain entrent également dans un grand nombre d'alliages.

| | | | |
|---|--|---|--|
| Monnaie d'or. | { Or 900 Cuivre 10 | Bronze des canons. | { Cuivre. 90,1 Étain 9,9 |
| Vaisselles et médailles. | { Or 9,6 Cuivre 84 | Bronze des tam-tams et des cymbales. | { Cuivre. 80 Étain 20 |
| Bijouterie d'or. | { Or 750 Cuivre 250 | Bronze des miroirs de télescopes | { Cuivre. 67 Étain 33 |
| Monnaies d'argent (pièces de 5 fr.). | { Argent 900 Cuivre 100 | Laiton. | { Cuivre. 67 Zinc 33 |
| Monnaies d'argent (pièces de 2 fr., 1 fr., 50 c., 20 c.). | { Argent 855 Cuivre 165 | Maillechort. | { Cuivre. 50 Zinc 25 Nickel 25 |
| Vaisselles et médailles d'argent | { Argent 950 Cuivre 50 | Métal anglais. | { Étain 100 Antimoine. 8 Bismuth. 1 Cuivre. 4 |
| Bijouterie d'argent. | { Argent 800 Cuivre 200 | Caractères d'imprimerie. | { Plomb. 80 Antimoine. 20 |
| Bronze des monnaies et des médailles. | { Cuivre 95 Étain 4 Zinc 1 | Mesures d'étain (litre, décilitre, etc.). | { Plomb. 10 Étain 90 |
| Bronze d'aluminium. | { Aluminium 10 Cuivre. 90 | | |

CHAPITRE II

ÉTAT NATUREL, PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES OXYDES, DES SULFURES ET DES CHLORURES MÉTALLIQUES.

OXYDES MÉTALLIQUES.

590. 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 et de cuivre; ils peuvent exister soit à l'état anhydre, comme le sesquioxyde de fer Fe_2O_3 , l'oxyde magnétique de fer Fe_3O_4 , le bioxyde de manganèse MnO_2 , le bioxyde d'étain SnO_2 , etc.; soit à l'état hydraté, comme l'hydrate de sesquioxyde de fer $Fe_2O_3.HO$ ou de sesquioxyde de manganèse $Mn_2O_3.HO$.

Les oxydes naturels sont le plus souvent amorphes, mais on les trouve quelquefois très bien cristallisés; ils sont alors désignés sous des noms particuliers: ainsi le sesquioxyde de fer Fe_2O_3 , cristallisé, prend le nom de *fer oligiste*; le bioxyde de manganèse MnO_2 est appelé *pyrotusite*; l'hydrate de sesquioxyde de manganèse $Mn_2O_3.HO$, *acridesc*; le bioxyde d'étain SnO_2 , *casitérite*; enfin l'alumine cristallisée Al_2O_3 prend les noms de *corindon*, de *saphir oriental* ou de *rubs oriental*, suivant qu'elle est transparente et incolore, ou colorée en bleu ou en rouge par de très petites quantités de matières étrangères.

591. Préparation. — Les procédés généraux qu'on peut employer pour la préparation des oxydes sont les suivants:

1° OXYDATION DU MÉTAL. — Ce procédé direct est fréquemment employé dans l'industrie: c'est en chauffant fortement à l'air le zinc fondu qu'on obtient le *blanc de zinc* (oxyde de zinc ZnO). — Le plomb fondu donne, au contact de l'air, du *massicot* (protoxyde de plomb PbO), ou, si l'action est plus prolongée, du *minium* Pb_3O_4 . On prépare l'oxyde de cuivre en chauffant à l'air du cuivre très divisé. Au lieu d'employer l'air comme oxydant, on se sert quelquefois de l'acide azotique; l'étain chauffé avec cet acide donne le bioxyde d'étain SnO_2 .

Ce procédé direct n'est pas applicable à la préparation de tous les oxydes; car il y a beaucoup de métaux qu'on n'obtient pas facilement à l'état libre, et, parmi ceux qui se trouvent dans le commerce, il en est d'inoxydables par l'air et par l'acide azotique, comme l'or et le platine. Leurs oxydes sont d'ailleurs décomposables par la chaleur.

2° DÉCOMPOSITION D'UN SEL PAR VOIE SÈCHE. — On prépare un certain nombre d'oxydes en décomposant par la chaleur un carbonate ou un azotate. Ainsi, la chaux est produite par la calcination du carbonate de chaux; on se procure la baryte, l'oxyde de cuivre et l'oxyde de mercure en calcinant leur azotate.

3° DÉCOMPOSITION D'UN SEL PAR VOIE HUMIDE. — On obtient plusieurs oxydes en les déplaçant de leurs sels dissous dans l'eau, par une autre base; exemples:

1° En versant de la potasse dans une dissolution d'azotate d'oxyde d'argent, on produit un précipité d'*oxyde d'argent*. Ce procédé, applicable à la préparation de tous les oxydes insolubles ou très 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.

2° La potasse se prépare elle-même par voie humide; si, en effet, on ajoute